アルミニウム合金の スプレイフォーミング

渋江 和久* 時 實 直 樹**

1. はじめに

近年、機械工業をはじめとする各分野の技術的水準が高まるにつれ、そこで使用される金属材料に対する要求性能もまた、広範囲かつ厳しいものとなってきている。これらの要求に応える手段のひとつとして、液体急冷凝固技術が開発され、アルミニウム合金へも適用されている。液体急冷によれば、過飽和固溶合金、第二相の微細均一分散やアモルファスを得ることが可能となる。しかし、これらの特徴を有する材料は粉末や薄帯状で得られ、構造材として利用するためには、そのバルク化が必須である。急冷凝固アルミニウム合金では、バルク化技術として粉末押出やスプレイフォーミング(以下、SF と略す)法が開発されてきている。前者は、急冷凝固粉末を圧粉-押出により成形する方法であり、急冷凝固アルミニウム合金では積極的に利用されている。しかし、この場合、従来の溶解・鋳造-押出法に比べて、工程増によるコストアップ、コンタミネーションの発生機会の増加といった課題がある。一方、後者は、ガスアトマイズされた溶湯スプレイを基板上に逐次堆積させ、急冷凝固バルク材を得ようとする方法であり、前者の課題の軽減が期待されている。

SF 法は、まだ生産技術として利用されはじめたばかりであるが、鋼、銅合金、アルミニウム合金、超合金等への適用が報告されてきている⁽¹⁾。ここでは、SF 法の、アルミニウム合金への適用の現状について紹介する。

2. スプレイフォーミング

熔融金属を微小な液滴にして、基板やターゲット材上に積層させる技術は、スプレイ・デポジションと総称される。その範疇に属する代表的なものとして例えば溶射が挙げられるが、これは被覆材を線材あるいは粉末で供給し、ガンと呼ばれる加熱部で急速溶解と噴霧を同時に行って、ターゲット上に堆積させるものである。この場合、堆積速度は1.7 g/s以下と非常に小さい⁽²⁾。一方、本稿の主題であるSF法もまたスプレイ・デポジションの一種であるが、そのプロセス中に“Forming”すなわち何らかの「形状付与」工程を含む点で、他のスプレイ・デポジションと一線を画している。また、SF法では大型のバルク材を得られること、堆積速度が0.25～1.7 kg/sと比較的大きいことが特長である。

SF法の研究・開発の歴史は、1960年代後半から1970年代にかけて、英国Swansea大学のSingerらが行った実験に端を発している⁽³⁾⁽⁴⁾。Singerらは、粉末圧延法の代替技術としてSF法の開発に着手し、アトマイズされた溶湯の液滴を直接圧延して、1000 mm×5000 mm×2～3 mmの板材を得た。その後SingerらのSF技術は英国Osprey Metals社に引き継がれ、鉄、鋼、Ni合金を用いた要素技術の開発を通して、均一な急冷凝固バルク材製作のノウハウが確立されていった。その中で、堆積層の冷却を基板による放熱に頼るのではなく、スプレイガスによる冷却と既堆積層への熱伝導によって、積層面の熱収支を一定に保ちながら冷却する方法が確立した。これにより、理論上、無限の厚みを持つ急冷凝固

* 住友軽金属工業株式会社技術研究所主任研究員(〒455 名古屋市港区千年3-1-12)

** 住友軽金属工業株式会社技術研究所研究員

Spray Forming on Aluminum Alloys; Kazuhisa Shibue, Naoki Tokizane(Technical Research Laboratories, Sumitomo Light Metal Industries, Ltd., Nagoya)

Keywords: *spray forming, aluminum alloys, rapid solidification*

1995年3月8日受理

堆積物の製造が可能となった⁽⁵⁾。

SF 法の実用化は、1970 年代後半にスウェーデンの Sandvik 社がステンレススチール・パイプの製造に採用したのが最初であり、1980 年代にはいと特殊鋼や銅合金を中心にその用途を拡大してゆく。これに対してアルミニウム合金への本格的適用は若干遅く、1980 年代中頃に英国 Alcan が設立した Cospray 社の参入を待つこととなるが、それ以降は合金開発と共に、熱収支を中心としたプロセス研究⁽⁶⁾⁽⁷⁾が積極的に進められてきている。

図 1 に、SF 法の原理を模式的に示す⁽⁵⁾。冷媒ガス(窒素等)により噴霧された液体金属はスプレィを形成し、飛行中に急速に冷却された後、コレクタと呼ばれる基板に衝突、堆積する。このときコレクタの形や運動(回転、往復等)を適切に設定することで、ビレット(円柱)、パイプ、板等、所期の形状の予備成形体(プリフォーム)が得られ、これらは押出、鍛造、圧延等の二次加工によって最終製品形状にいたる。また、最近の研究においては、コレクタに多軸での運動を付与することにより、更に複雑な形状のプリフォームを直接製作することも試みられている⁽⁸⁾。

図 2 は、このような一連の SF プロセスの中で、目的の形状、組織を有するプリフォームを得るために必要な、制御パラメータをまとめて示したものである⁽²⁾。従来のガスアトマイズ上の各パラメータに加え、スプレィがプリフォーム上にもっとも理想的に固着するような堆積状態を得られるよう、熱収支をコントロールすることが重要となる。

図 3 に、スプレィおよび堆積面の状態と、スプレィがプリ

図 1 SF の凝固機構 (Osprey Metals 社提供)。

図 2 スプレィフォーミングの模式図とプロセスパラメータ。(円柱状プリフォームの場合)

		S=固相	M=マッシー	L=液相
プリフォーム表面(堆積面)の状態 液相率	多 L	surface ejected due to low viscosity	surface ejected due to low viscosity	surface ejected due to low viscosity
	M	partial bounce-off of the solid particles	good sticking	
	少 S	total bounce-off of the solid particles	partial sticking	layered structure (example: plasma spray)
		S	M	L
		少 液相率 多		
		スプレィの状態		

図 3 堆積面およびスプレィの状態とスプレィの固着との定性的な関係。

フォームに固着する程度を、定性的に示した⁽²⁾。縦軸がプリフォーム表面(堆積面)の、横軸がスプレィの固液比を表しており、それぞれ上、右に行くほど液相率が高くなっている。これによれば、堆積状態はスプレィおよび堆積面の固液比の組合せに大きく依存しており、たとえば後者に過剰な液相が存在していた場合、回転運動で生じる遠心力によって飛散してしまい、良好な堆積状態は得られないことがわか

図4 Si粒径と堆積歩留に及ぼすG/M比の影響(Al-17Si-6Fe-4.5Cu-0.5Mg)。

る。反対に、堆積面の液相率が極端に低い場合を考えると、スプレイの大部分が跳ね返され、やはり堆積は困難となる。すなわち、スプレイが効率的に堆積面に固着するのは図中に斜線を施した範囲のみであり、この条件を実現するためには、スプレイと堆積面が互いに半融半凝固(mushy)の状態で衝突するよう、両者の液相率を制御することが重要である。

これらの制御は、前出の図2に示した種々のパラメータを用いて行いが、そのうち、ガスメタル比(冷媒ガス流量と溶湯流量の比、以下G/M比)は溶湯の粉碎、飛行中の冷却、堆積後の冷却といったプロセスの根幹を左右するものであり、形状制御、組織制御、堆積歩留の点からみて最も重要なパラメータである。一例として、Al-Si系合金におけるG/M比と組織の関係を図4に示す⁽⁹⁾。G/M比が高い程スプレイは急冷され、より微細な組織(Si粒径)を得ることができるが、同時に堆積歩留は低下し、スプレイの固相率が高くなってポアが増加する等のデメリットも生じる。また、SF法の特長のひとつが、粉末冶金法の工程を短縮して製造原価を低減できる点にあることを考えれば、G/M比の増加は、歩留低下のみならずガス消費量の増大による製造原価上昇をもたらすものであり、材料に要求されるコスト/パフォーマンスに応じたG/M比の選定が重要となる。ちなみに、SF法によるアルミニウム合金ビレット製造時の標準的な堆積歩留は60~70%程度であり、プロセス改良による歩留向上が、今後のSF法の実用化への課題のひとつである。

SF法における冷却速度は、ガスアトマイズのそれと比較してやや遅く、 $10^2 \sim 10^3$ K/s程度とされている。しかし一方SF法では、プリフォーム形成の過程において堆積面への衝突による凝固組織の分断が生じるため、通常の連続的な凝固では得られない独特の組織形態を呈することも示唆されている⁽¹⁰⁾。今後、SF法における凝固現象の詳細な解明とともに、他の手法では製造し得ない、特徴ある“SF合金”の開

発が期待される。

3. アルミニウム合金への適用

アルミニウム合金に急冷凝固法を適用することにより、高強度合金、耐熱合金、耐摩耗合金、高剛性合金等が開発されている。これらの合金は、急冷凝固粉末—粉末押出によりバルク化され、自動車部品や家電部品等で実用化されている。

SF法には、①展伸用アルミニウム合金あるいはそれらをベースとした合金、②急冷凝固粉末法用として開発された合金、③SF法独自の合金という三分野への適用が期待されている。

Whiteらは、Al-Cu-Mg-X(X:遷移金属)からなる2000系合金をSF法で作製し、従来の展伸材と比較して機械的性質が改善されることを示した⁽¹¹⁾。これは、極めて微細な結晶粒内に、不溶解性の小さな粒子が均一に分散することにより、強度と伸びを向上させるものである。また、遷移金属を含むことで、熱的に安定な粒子を微細に分散することが可能となり、本合金系の耐熱性が一層向上することも確認された。

さらにWhiteらは、耐熱性2000系合金以外に、高強度7000系合金および高比強度のAl-Li合金を、SF法で開発している⁽¹¹⁾。スプレイフォーミングで製造されたAl-10Zn-2Mg-1Cu-0.2Zr合金は、高Znにもかかわらず微細な結晶粒と第2相からなり、従来の溶製法7075合金と比較して、30%の強度向上と85%の伸びの改良が同時になされている。また、Liを4%含んだAl-Li合金は、ヤング率が82.8 GPa、密度が 2.41×10^3 kg/m³であり、2014合金と比較して比弾性率が30%向上している。

Al-高Si合金は、低線膨張係数、高弾性率、優れた耐摩耗特性を示し、鋳物合金として利用されているが、粗大に晶出するSiの影響で、機械加工性や塑性加工性に劣るという問題がある。そこで、急冷凝固技術を利用し、Siの微細化を図り、その特性を改善した合金が開発され、現在ではカーエアコンのコンプレッサーや、VTRのヘッドシリンダ等の耐摩耗性が要求される用途に適用されている。Al-Si系合金に

図5 プリフォームの外観($\phi 350$ mm $\times$ 1100 mm)(Al-17Si-6Fe-4.5Cu-0.5Mg)。

については、スプレイ時の G/M 比が高くなるに従って組織は微細化し、強度も向上するが、PM 法で得られた同組成の合金と同等組織 (Si 粒径) で比較した場合、それらの機械的性質はほぼ同じであることが報告されている⁽¹²⁾。

図 5 に Al-Si 系合金プリフォームの外観を示す。直径 350 mm (寸法変動実績 ± 5 mm 以内)、長さ 1000 mm のピレットである。

図 6 に示す同プリフォームの直角断面では、表層付近にのみポーラスな部分が認められる以外は、マクロな欠陥のない緻密な組織となっている。本プリフォームの真密度比 (押出材を密度 100% とした密度比) は、99% 以上である。したがって、これらのプリフォームは、通常の鋳造で得られたピレットと同様に、直接、押出に供することができ、またインダクション (電磁誘導) ヒーターによる急速加熱も十分に可能である。このことは、雰囲気炉での長時間加熱を余儀なくされる従来の粉末押出に比べ、押出時の能率が向上することを示している。なお、SF 法では溶湯を半溶融の状態で堆積させるため、プリフォーム中に冷却ガスを取り込むことが懸念されるが、筆者らの分析結果によればその含有量は 10 ppm 以下と低い値である。

代表的な急冷凝固耐熱アルミニウム合金である Al-Fe 系合金についても、スプレイフォーミングの適用が検討されている。図 7 に Al-8 質量%Fe 系合金の常温耐力と延性の関係を示した (PA が PM 材、PB が SF 材。105 および 115 は合金番号であり、第三元素の添加量が異なる)⁽¹³⁾。SF 材の特性は、同組成の PM 材と比較して延性に勝るものの、強度が若干低くなっている。これは、両者の凝固速度の差によるものと考えられる。一方、同じ強度レベルの SF 材と PM 材 (PB105 と PA115) を比較すると、前者の方が延性が大きく、これは SF 材が PM 材よりも、酸化物含有量が少ないこ

図 6 プリフォームの断面 (カラーチェック後)。

図 7 Al-Fe 系合金における耐力と伸びの関係。

とによるものとみられる。

米国・Alcoa 社では現在、米国エネルギー省の委託を受け、SF 法による板材の製造を検討している⁽¹⁴⁾。同計画は昨年スタートしたばかりであるが、従来の溶解—鋳造法による板材に対し、熱間圧延工程を削減することによる製造原価の低減と、急冷凝固による特性改善を目標としている。具体的には、従来法に対して 13% の原価低減が試算されているとのことである。

また、SF 法を用いたアルミニウム基複合材料の研究も活発になされてきている。スプレイ中に不活性ガスにより強化粒子を噴射・添加するものであり、2000 系、Al-Si 系や Al-Li 系合金に SiC 粒子の添加が試みられている。

4. 応 用

SF 法アルミニウム合金の実用化例を、図 8 に示す⁽¹⁵⁾。これはリシヨルム・コンプレッサと呼ばれる自動車用の過給機であり、そのロータ材に SF 合金が適用されている。同コン

図 8 リシヨルムコンプレッサの外観。

プレス基本構造は、螺旋状のブレードを有する雌雄一對のロータが高速で回転し、そのロータ間に形成される空隙において空気が圧縮されるというものである。したがって、高い圧縮比を実現するためには、その空隙を小さくして圧縮空気の漏れを少なくすることが重要となる。このとき空気は断熱圧縮されて最高 423~433 K に達することから、ロータに要求される材料特性は、軽量・低熱膨張係数および耐熱性であり、これらの要求に応えるために、急冷凝固 Al-Si-Fe 系合金が開発された。本合金は、密度 $2.8 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 、線膨張係数 $17 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ で、高温強度についても 4032 の 2 倍の値となっている。

5. お わ り に

スプレイフォーミングが考案されてから約30年が経過するが、そのアルミニウム合金への検討はこの10年来であり、広範囲のものとは言えない。今後、スプレイフォーミングの凝固現象の詳細な解明と、そのプロセス制御技術の発展とともに、スプレイフォーミング合金がその実用化範囲を拡大することを期待する。

文 献

- (1) M. Hull: Powder Metallurgy, **36**(1993), 243.
- (2) A. Lawley, P. Mathur, D. Apelian and S. Annavarapu:

- "SPRAY FORMING: SCIENCE, TECHNOLOGY & APPLICATIONS", MPIF, San Francisco, (1992), 3.
- (3) A. R. E. Singer: British Patent No. 1517283.
- (4) A. R. E. Singer and S. E. Kisakiepek: Metals Technology, **3**(1976), 565.
- (5) R. E. Lewis and A. Lawley: P/M in Aerospace and Defence Technologies, (1991), 173.
- (6) P. Mathur, D. Apelian and A. Lawley: Acta. Metall., **37**(1989), 429.
- (7) P. S. Grant, W. T. Kim, B. P. Bewlay and B. Cantor: Scripta Metall, **23**(1989), 1651.
- (8) A. L. Moran and D. R. White: JOM, **42**, No. 7 (1990), 21.
- (9) H. Sano, N. Tokizane, Y. Ohkubo and K. Shibue: Proceedings of the Second International Conference on Spray Forming, J. V. Wood, Ed., Woodhead Publishing Limited, Swansea, (1993), 363.
- (10) S. Annavarapu, R. D. Doherty, D. Apelian, A. Lawley and P. Mathur: Proceedings of the First International Conference on Spray Forming, J. V. Wood, Ed., Woodhead Publishing Limited, Swansea, paper31 (1990).
- (11) J. White, K. Mingard, I. R. Hughes and I. G. Palmer: Proceedings of the Second International Conference on Spray Forming, J. V. Wood, Ed., Woodhead Publishing Limited, Swansea, (1993), 355.
- (12) 時實直樹, 佐野秀男, 渋江和久, 大久保喜正: 粉体および粉末冶金, **41**(1994), 927.
- (13) 佐野秀男, 時實直樹, 大久保喜正, 渋江和久: 住友軽金属技報, **35**(1994), 199.
- (14) F. W. Baker, R. L. Kozarek and G. J. Hildeman: Proceedings of the Second International Conference on Spray Forming, J. V. Wood, Ed., Woodhead Publishing Limited, Swansea, (1993), 395.
- (15) 丸山正明: 日経ニューマテリアル・アンド・テクノロジー, **138**(1994), 64.