

アルミニウム基耐熱型粉末冶金合金に関する研究

Structure and elevated temperature properties of P/M aluminum alloys

| | | |
|-------|---|-------|
| 代表研究者 | 芝浦工業大学工学部教授 Prof., Shibaura Institute of Technology Masahisa OTSUKA | 大塚 正久 |
| 協同研究者 | 日本大学生産工学部教授 Prof., Nihon Univ. Junichi KANEKO | 金子 純一 |

The microstructure and the elevated temperature creep behavior have been investigated on the rapidly solidified powder metallurgy Al-9.6 mass% Fe alloys in which the size and number of second phase particles are classified into five groups. Each alloy showed a strong dependence on stress and temperature (stress exponent=13 and apparent activation energy=200 kJ mol⁻¹), indicating that the second particles effectively contribute to the dispersion-strengthening of aluminum matrix. It is found that the alloys tend to weaken in the low stress range, probably due to the coarsening of second phase particles. The creep rate of each alloy studied is empirically described by an equation,

$$\dot{\epsilon}_s = B \{(\sigma - \sigma_0)/G\}^n \exp(-143 \text{ kJ mol}^{-1}/RT),$$

suggesting that the deformation is controlled by a recovery process.

研究目的

アルミニウム合金は、密度が小さく加工性や熱伝導性に富むなどの優れた性質を有している。常温においては、アルミニウム合金は、鉄合金やチタン合金よりも比強度が優れ、比弾性率も同程度であり、その加工はチタン合金に比べればはるかに容易である。しかし、従来の溶解・鋳造法で製造されるアルミニウム合金は、強度・剛性・耐摩耗性、耐熱性などの諸性質の改善においてはほぼ限界の領域に達しており、飛躍的な性能改善はもはや困難である。溶解・鋳造法による技術の限界を越える方法として、近年、粉末冶金法が注目されている。航空機用構造材への利用を目的とした粉末冶金法によるアルミニウム合金の開発は、アメリカでは1950年代から行われている。日本国内では、昭和58年度から通産省工業技術院産業活性化技術研究開発補助金制度による“アルミニウム粉末冶金技術の研究開発”が開始されている。

2000系・7000系合金に代表されるようなジュラルミンは、Cu・Mg・Znなどの微細析出物による析出強化型合金である。熱処理温度以上の高温では析出物の急速な粗大化を招くため、その使用温度は約450 K(180°C)までに制限されている。代表的な旅客機であるボーイング767を例にとると、素材構成の81%はアルミニウムである。次世代の超音速機となると、超音速の空気により機体が摩擦されるため、機体表面はマッハ2で約420 K(150°C)、マッハ3では約570 K(約300°C)もの高温になる。従来の耐熱型アルミニウム合金(2219合金など)はこのような高温では使用できないため、高温下で力のかかる部分は、強度と耐熱性に優れたチタン合金が主に利用されている。チタン合金は強度と耐熱性に優れるが、難加工材料であるために製造コストが高く、よりいっそうの軽量化を図るために比強度あるいは比剛性に優れた合金が求められている。例えば、航空機用のジェットエンジンや自動車エンジ

ンのような高速回転機器では、計量のコンプレッサーバーンやコネクティングロッドを用いることにより慣性が減り、エンジン効率の向上につながる。加えて、それを受けるハブやディスクも軽量化できるため、軽量化の効果はさらに大きくなる。軽量化の効果が著しく現れる航空・宇宙分野では、軽量かつ高強度の材料に対する要求が根強いものがある。

巨大な航空宇宙産業を擁するアメリカでは、390~620 K(120~340°C)の温度範囲で使用が可能で、代表的チタン合金であるTi-6Al-4V合金に匹敵する性能を有する耐熱型アルミニウム合金の開発を進めており、超音速航空機用構造材料やエンジン用の部材としての利用を目指している。チタン合金を代替するためには、約570 K(300°C)で300 MPa程度の高温強度が必要とされる。

さて、金属の強化機構としては、①析出強化、②分散強化、③固溶体強化、④結晶粒微細化による強化、⑤加工硬化、が挙げられる。耐熱性と強度を合わせ持つ合金を得るためには析出強化がもはや適用できないことは先に述べたとおりである。

耐熱性はアルミニウム母相中における合金元素の拡散能によってほとんど決まるものであり、高温で拡散能の低い遷移元素は好適な合金元素である。しかし、Fe・Ni・Mnに代表されるような遷移元素は、アルミニウムに対してほとんど溶解度を有していないため、冷却速度によってその晶出物・析出物の大きさ・形状が著しく変化する。溶解・鑄造法を用いて高濃度の遷移元素を含む合金を製造しようとする、冷却速度が低いために粗大な金属間化合物が晶出し、その結果として得られる材料は脆くなる。もし、粗大な金属間化合物の晶出を阻止し、微細な金属間化合物が分散した組織が得られれば、熱的に安定で微細な分散物、もしくは急冷凝固に伴う微細結晶粒（分散物により安定化される）によって、分散強化と微細結晶粒による強化の2種類の強化機構による強度の優れる素材が得られるものと考えられる。Feなどの遷移元素はアルミニウム中における拡散が遅く、分散強化に寄与する分散粒子の粗大化は起こ

りにくい。

分散強化型の耐熱型アルミニウム合金の開発の歴史は、Irmann(1952年)のSAPにさかのぼることができる。この材料は、アルミニウム粉末の焼結体の押出加工で導入される片状アルミナ相によって分散強化され、それまでの溶解・鑄造合金をしのご高温強度を示した。しかし、SAP中の分散相の分布は不均一で、寸法も間隔も満足すべき水準ではなかったため、その用途は限られていた。

前述のような分散強化と結晶粒微細化による強化を合わせた組織を持つ材料が優れた耐熱性と高強度を持つことは論理的に明らかであり、その現実を図る製造プロセスとして急冷凝固粉末冶金法が注目されている。10⁴ K/s以上の冷却速度で急冷凝固したときは、8%のFeを含有するアルミニウム合金では析出物が光学顕微鏡では識別できないぐらいに微細分散した組織が得られる。急冷凝固法の効果として、(a)粒界偏析の低減、(b)偏析抑制、(c)偏析性成分の有効利用、(d)結晶粒度の広範囲な制御、(e)新しい相、準安定相の生成、(f)非晶質合金の生成、のように分類されている。熱的に安定な分散物を微細に分散させる方法としては、急冷凝固法の他にメカニカルアロイング法（加工硬化組織が分散粒子により安定化された組織を有する合金が得られる）が挙げられる。

ほとんどの耐熱性アルミニウム合金の基本組成はAl-Fe系をベースにしており、さらにCe・Mo・Zr・Vなどの高融点金属を添加することにより高温強度と耐熱性を高めている。これは、アルミニウムと鉄（遷移元素）のような単純な2元素では満足できる性能が得られないため、その改善を図るために第3元素が添加される。その効果は、①分散相の熱的安定性を高めること、②分散粒子形態を変えるため（例えば、A13Feは粗大な棒状になりやすい）、③分散相の体積率を高めるため、などが挙げられる。例えば、Ceは初晶金属間化合物の形態と構造を変える役割がある。

急冷凝固粉末冶金法による耐熱型アルミニウム合金は現在も実用化に向けて開発が進められているが、中でも、Al-8Fe-2Mo合金では、約480-K

表 1. 化学組成 (mass%)

| Fe | Si | Cu | Mn | Mg | Cr | Ni | Zn | Ti | Al |
|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| 9.63 | 0.073 | 0.050 | 0.069 | 0.025 | 0.012 | 0.010 | 0.008 | 0.006 | bal. |

(205°C)において、Ti-6Al-4V 合金に匹敵する強度が得られている。

ところで、急冷凝固粉末冶金法による耐熱型アルミニウム合金の実用化の成否は、(a) 製造コストの低減、(b) 信頼性 (粉末合金では組織の不均一性がよく問題となる) の向上、(c) 競合する他の材料 (特に複合材料) の開発動向、などにかかっており、その前途は必ずしも明るいものではない。

急冷凝固粉末冶金法による耐熱型アルミニウム合金は、密度が増大するという難点はあるものの、熱的安定性の高い分散相 (金属間化合物) を微細かつ均一に、しかも大量に含有させることができるため、高比強度と耐熱性が要求される航空機や自動車エンジンなどの部材として期待されている。このため、有力な候補材料である Al-Fe 系合金を中心に、製造方法や材料特性に関する研究が精力的に進められており、その組織や常温特性 (機械的特性など) についてはすでに詳しく報告されている。しかし、耐熱型合金として実用上重要な高温強度ならびに高温変形挙動に関する情報は必ずしも十分とは言えない。

他方、この種の合金では、原料粉末の寸法 (したがって冷却速度) のばらつきに起因する組織の不均一性の問題が指摘されているが、十分に分級された粉末の成形体を用いた特性評価の試みは少ない。

本研究では、Al-Fe 系合金のベースとなる 2 元系の Al-9.63 mass%Fe 合金の急冷凝固粉末を 5 段階に分級し、各押出材について、高温強度に及ぼす原料粉末粒度分布ないし分散粒子分布の影響を調べ、高温変形機構および高温破壊機構を検討することを目的とした。

研究経過

1) 供試材

本研究で用いた試料は、Al-Fe 系合金のベースとなる 2 元系の Al-9.63 mass%Fe 合金の押出丸

表 2. 原料粉末の粒度分布

| | 平均粉末粒子径 (粉末粒子径分布範囲) μm | 平均冷却速度 (冷却速度分布範囲) Ks ⁻¹ |
|---|------------------------------|--|
| A | 36 (20~60) | 4×10 ⁵ (1.6×10 ⁵ ~1.5×10 ⁶) |
| B | 60 (40~90) | 6×10 ⁴ (2.8×10 ⁴ ~2.0×10 ⁵) |
| C | 108 (70~130) | 5×10 ³ (1.5×10 ³ ~6.7×10 ⁴) |
| D | 162 (110~230) | 6×10 ² (2.9×10 ² ~1.9×10 ³) |
| E | 275 (140~450) | 1×10 ² (8.3×10 ¹ ~3.2×10 ²) |

棒 (直径 25 mm×300 mm) で、古河アルミニウム工業(株)より提供された。その化学組成を表 1 に示す。

すでに、化学分析の結果から、供試材の試料の化学組成は全て同一であることが確認されている。供試材の製造工程は以下のとおりである。

窒素ガスアトマイズ→5 段階に分級 (標準ふるい)→冷間成形 (φ100 mm×200 mm, 密度比 80%)→缶封入 (アルミニウム缶)→真空脱ガス (573 K×10.8 ks, ロータリーポンプ)→熱間プレス (573 K, φ100 mm×160 mm, 密度比 100%)→外削 (φ80 mm×140 mm)→熱間押出 (573 K, 押出比 7:1, 押出後の太さ φ30 mm)→供試材 (A, B, C, D, E)

本研究では上記の“5 段階に分級”という点が重要であり、その原料粉末粒度分布を表 2 に示す。従来はこのような多段階の分級は行われず、広範囲の粒度の原料粉末が混在する材料について報告されている例が多かった。

本研究では、分級時の“A~E”に対応した 5 本の押出材 (丸棒) が供試材である。以下では、それぞれに対して“合金 A・B・C・D・E”と呼び、総称して“本合金”と呼ぶことにする。

次に、丸棒の横断面について、組織変化がないことを硬さ試験により確認した。ついで特殊な砥石（平和テクニカ(株)製ナストンゴールド）を用いて、高速度切断機により押出方向に平行に厚さ約1 mmの板を多数切り出した。シャーリングマシンによる切断後、フライス加工により、ゲージ部が長さ40 mm×幅4 mm×厚さ1 mmの押出方向に平行な板状試験片を作製した。そして、表面加工層やばりなどによるクリープ特性・引張特性（高温変形特性）への影響を排除するため、耐水エメリー紙で#2400まで研磨した後、電解研磨によりゲージ部および肩部の表面を平滑にし、クリープ試験に供した。

さて、供試材の分散強化型合金としての可能性と粉末冶金合金であることに伴う残留空隙の存在を確認するため、その基礎資料となる密度を測定した。測定は、日本工業規格(JIS)の個体比重測定法に従い、電子分析天秤を用いて行った。

2) 静的加熱による供試材の軟化特性（焼鈍軟化特性）

焼鈍温度を373~873 Kの間で変化させ、焼鈍（保持）時間を3.6 ksと一定とした。焼鈍終了後は空冷し、硬度測定面の変質層を耐水エメリー紙（#2400）で除去し、電解研磨を前述と同じ手法で行った。続いて、微小硬度計（マイクロビッカー）により常温硬度を測定した。これとは別に、573 K, 633 K, 673 K, 723 K, 773 Kの5種類の焼鈍温度に対し、焼鈍時間を3.6 ks~3.6 Msの間で変化させたものについても上記と同様の硬度測定を行った。

3) クリープ試験および引張試験

クリープ試験は、Andrade-Chalmers型の定応力クリープ試験機（レバー比1:1, 引張型）を使用した。押出ままの状態の試験片に対し、クリープ変形条件は、温度=523~623 K, 応力=50~200 MPaの範囲で、大気中で破断まで変形させた。クリープ試験中の温度変動は設定温度の±1 K以内に制御された。

より広範囲のひずみ速度域での高温変形挙動を調べるため、クリープ試験では困難な高ひずみ速度域については、インストロン型定速引張試験機

を使用した。試験条件は、大気中、温度=573 K, 初期ひずみ速度= $5 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$ である。なお、荷重変化の測定にはトランジェントメモリーを使用した。他に、応力急変に対する応答や、予ひずみのクリープ挙動に及ぼす影響について調べた。

4) 組織観察

試料を樹脂に埋め込み、観察面の表面層を耐水エメリー紙により#1500, #2400で除去し、ダイヤモンドペースト（粒度1 μm ）で仕上研磨した。腐食には、HF水溶液を用い、押出方向に平行な方向（L方向）と垂直な方向（T方向）の2種類について観察した。必要に応じて微分干渉像（ノマルスキー）による観察も行った。

透過型電子顕微鏡（日立製作所：H-700（加速電圧175 kV）、日本電子：JEM-1250（加速電圧1000 kV）による組織観察は、クリープ変形中の試料の転位組織を観察する目的で行った。クリープ組織の凍結を図るため、試料（合金C）に所定量のひずみを与えた後、応力を付加したまま炉を移動し、直ちに扇風機で送風冷却した。クリープ変形条件は、温度=573 K, 応力=100 MPa, ひずみ=2.24%（定常段階中期に相当）である。その他、破面の走査型電子顕微鏡観察を行った。

研究成果

1) 組織とその熱的安定性

表3に5種類の合金試料A~E（押出しまま材）における粒子の分散パラメータと常温強度を示す。粒子の体積分率はほぼ同一（約18%）である。合金Eから合金Aへと分散粒子の間隔が狭まるにつれて、また亜結晶粒径が減少するにつれて、降伏応力は大きく上昇することがわかる。

表3. 組織因子と常温強度

| 合金 | 粒子半径 (r/nm) | 粒子間隔 (λ/nm) | 結晶粒径 ($D/\mu\text{m}$) | 降伏応力 (σ_y/MPa) |
|----|---------------------------|---------------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|
| A | 33 | 135 | 0.30 | 353 |
| B | 46 | 205 | 0.42 | 304 |
| C | 77 | 341 | 0.68 | 225 |
| D | 84 | 371 | 1.04 | 157 |
| E | 131 | 496 | 2.02 | 147 |

注：粒子間隔 λ は粒子の分布を考慮した平均値



図1. 透過電顕写真(合金A, 押しのまま)

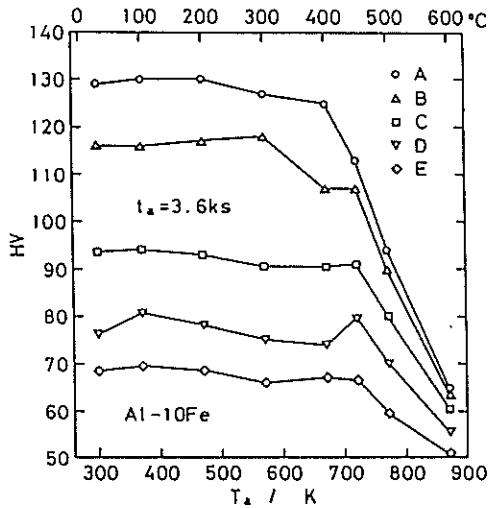


図2. 等時焼鈍軟化曲線

図1は合金Aの透過電顕組織で、微細な第2相粒子(主に FeAl_3 相)が母相内に均一に分散している。

図2は等温焼鈍軟化曲線の一例で、本系合金の組織が673 K以下では熱的に安定であることを示している。これは、粒子の成長に必要なFe原子の拡散が上記温度範囲では非常に遅いことによる。

2) クリープ挙動

① クリープ曲線と速度式

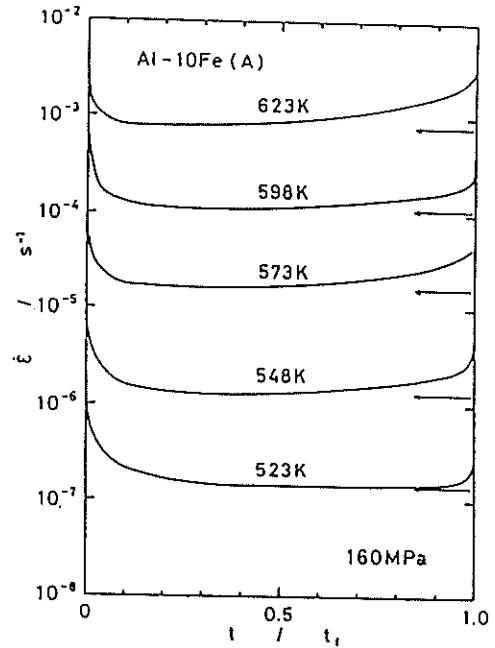


図3. クリープ速度-時間曲線

採用した変形条件(温度523~673 K, 応力20~200 MPa)では、いずれも遷移→定常→加速の3段階を経て破断した。

図3にクリープ速度-時間曲線の一例を示す。定常段階は高温または高応力になるほど変形の早期に現れ、かつ出現期間が短くなった。

各合金について、一定温度(例えば573 K)で応力 σ と定常クリープ速度 $\dot{\epsilon}_s$ との両対数プロットを行うと図4のようになり、 $\dot{\epsilon}_s \geq 10^{-6} \text{s}^{-1}$ の範囲で次のべき乗則が成立した。

$$\dot{\epsilon}_s = A\sigma^n \exp(-Q_{\text{app}}/RT) \quad (1)$$

ここに、 A は定数、 R は気体定数、 T は絶対温度である。応力指数 n は合金の種類によらずほぼ13となり、純金属や単相合金の値 $n=3\sim 5$ との対比からもわかるように、分散強化作用が明白に現れている。他方、 $\dot{\epsilon}_s \geq 10^{-6} \text{s}^{-1}$ の範囲では、酸化物分散強化合金などでしばしば報告されているある臨界応力(いわゆる「しきい応力」)への漸近傾向⁴⁾は現れず、クリープ速度の応力依存はかえって減少する傾向がある。

つぎに、一定応力下での $\log \dot{\epsilon}_s$ と T^{-1} とのアー

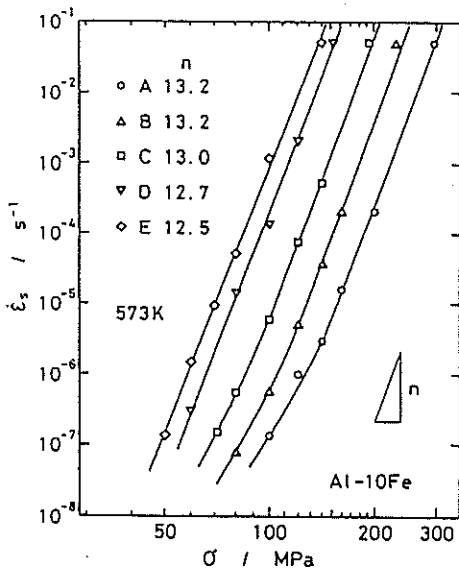


図4. $\log \dot{\epsilon}_s - \log \sigma$, 573 K

レニウスプロットから求めまる見かけのクリープ活性化エネルギー Q_{app} はおよそ 220 kJmol^{-1} となり、弾性率の温度依存を考慮しても（補正後の値は約 200 kJmol^{-1} ）、アルミニウムの格子自己拡散の活性化エネルギー（ $Q_{SD} = 142 \text{ kJmol}^{-1}$ ）をはるかに上回った。

② 延性と破壊挙動

例えば合金 A についてみると、一定の温度（573 K）において、応力が増すほど延性は上昇した（伸び値が5%から9%へ）。また、応力一定（160 MPa）のとき、高温ほど延性が向上した（3%→15%）。他の合金でも、概ね類似の傾向が認められた。破面観察によれば、高温または高応力では大きな延性に対応して無数の小さなディンプルが生成されるが、低温または低応力では、一部に延性的なディンプルは見られるものの、脆性破壊に対応する微細な粒界ファセットが支配的となる。

3) クリープ機構

① 粒子と転位の相互作用

Srolovitz *et al.*⁵⁾によると、粒子界面が母相と非整合なとき、拡散や粒界すべりが活発となる高温では、転位と粒子との間に吸引型の相互作用力が

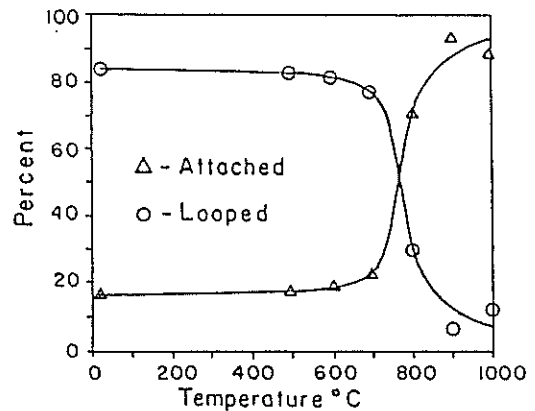


図5. 粒子と転位との相互作用の様式の温度による変化（Herrick ら⁷⁾による）

働らく。このため、Orowan 機構の場合とは異なり、粒子からの引力に打ちかって転位を引き離すのに必要な応力が、変形を起こさせるための臨界応力となる。

葉ら⁶⁾は、吸引型相互作用の一方の極限であるボイドからの転位の離脱応力を考えれば、Al-Be 合金や Al-Mn 合金のクリープ変形に現れるしきい応力を定量的にもうまく説明できることを明らかにした。

他方、Herrick ら⁷⁾は、酸化物分散強化ニッケル合金において、直接観察によって相互作用モードを分類し、吸引型および反発型の出現頻度と温度との関係を求めた。図5がその結果である。温度700°Cから800°Cにかけて、相互作用が反発型から吸引型に急変する様子がよくわかる。彼らはまた、この温度域で生じるBauschinger効果の急激な減少が、相互作用のモードの変化により説明できることを示した。

② しきい応力に基づく解析

クリープ変形後の透過電顕観察において、分散粒子と転位との吸引型相互作用を示唆する像が随所に認められた。図6にその一例を示す。この種の相互作用は、高温変形のためのしきい応力の存在を予測させるが、サブミクロンの結晶粒径からなる本合金では、粒界すべりの介入によってこの現象が隠蔽されたものと考えられた（図4参照）。そこで、前述のボイド強化応力 σ_v がこのしきい



図6. クリープ後組織の透過電顕写真 (合金 C, 573 K, 100 MPa, 2.2%)

応力に等しいものと見なし、測定された粒子分布に基づいて σ_v を見積り、さらに次の速度式を仮定した。ただし、 B と N は定数、 G は剛性率である。

$$\dot{\epsilon}_s = B \{(\sigma - \sigma_v)/G\}^N \exp(-Q/RT)^2$$

図7は各合金について $\log \dot{\epsilon}_s$ と $\log(\sigma - \sigma_v)$ のプロットを試みた結果で、ややばらつきはあるものの、異なる合金のデータがほぼ1本の直線のまわりに収束していることがわかる。しかも、その勾配すなわち式3)の応力指数 N はおよそ6となり、これは本合金系のマトリックスを構成するアルミニウムの応力指数約5に近い。なお、 $B=4.5 \times 10^{24} \text{ s}^{-1}$ である。

他方、 $(\sigma - \sigma_v)/G$ を一定として、 $\log \dot{\epsilon}_s$ 対 T^{-1} のプロットから求めたクリープの真の活性化エネルギー Q の値は 143 kJmol^{-1} で、これは前述の Q_{SD} によく一致する。

4) まとめ

急冷凝固法によって作成され、粒子分布を異にする5種類のAl-9.6%Fe分散強化合金の組織と定応力クリープ挙動を調べ、変形機構を検討した。強い見かけの応力依存性($n=13$)および温度依存性($Q_{app}=200 \text{ kJmol}^{-1}$)は、 FeAl_3 を主体とする第2相粒子が効果的に分散強化の役割を果たしていることを示した。しかし、極微細結晶粒

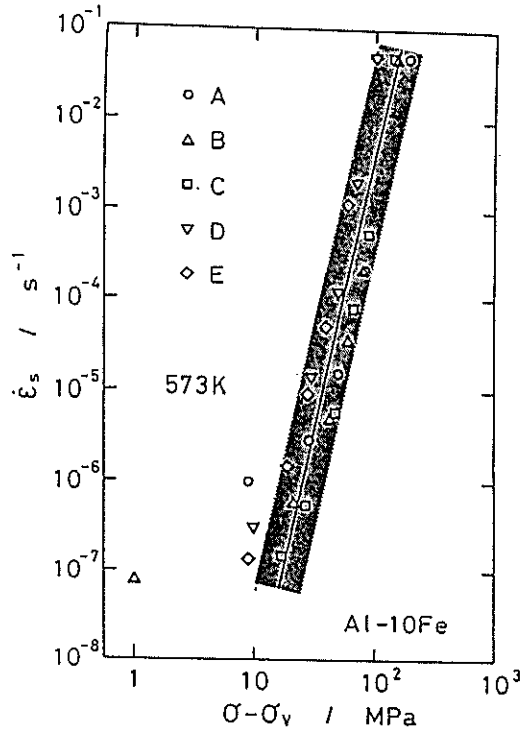


図7. $\log \dot{\epsilon}_s - \log(\sigma - \sigma_v)$, 573 K

組織と不可分の組織の粗大化に起因して、低応力域でクリープ強度の低下が生じた。この強度低下は特に実用的な意味でたいへん重要な問題点であり、克服が急がれる。

他方、粒子と転位との相互作用に関する考察から、ボイド強化応力 σ_v をクリープのしきい応力とみなしてデータ解析を試みた。その結果、各合金の挙動を速度式

$$\dot{\epsilon}_s = B \{(\sigma - \sigma_v)/G\}^6 \exp(-143 \text{ kJmol}^{-1}/RT)$$

により統一的に説明することができた。

今後の課題と発展

時間的制約のために今回は果たせなかった次の諸点を精査し、上述の結論にさらなる肉づけを与えたい。

- 1) クリープ変形中の分散粒子の成長の度合
- 2) 種々の温度での臨界応力 σ_v による解析の妥当性
- 3) 粒界すべりの定量的評価
- 4) 粒子-転位間の引力相互作用を裏付けるよ

り決定的な証拠

謝 辞

合金試料の作成と、組織関連データの多くは、古河アルミニウム工業(株)技術研究所の浅見重則博士と松本英幹氏に負っている。また、本研究の遂行に協力された芝浦工業大学院(現在動力炉核燃料開発事業団)の井上賢紀氏に感謝する。この研究は財団法人日産科学振興財団の資金援助のもとに行われた。特記して謝意を表したい。

参考文献

- 1) Y-W. Kim and W. M. Griffith (ed.): Dispersion Strengthened Aluminum Alloys, TMS, Warrendale, Pa. (1988).
- 2) G. Thursfield and M. J. Stowell: J. Mater. Sci., 9, 1644 (1974).
- 3) 松本英幹ら: 第74回軽金属学会講演概要(1988

/5), p. 73.

- 4) R. W. Lund and W. D. Nix: Met. Trans., 6A 1329 (1975).
- 5) D. J. Srolovitz *et al.*: Acta Met., 32, 1079 (1984).
- 6) 葉英華ら: 日本金属学会誌, 52, 1246, 1255 (1988).
- 7) R. S. Herrick *et al.*: Materials Architecture (Proc. 10th Risø Int. Symp., Risø National Lab., Roskilde (1989), p. 93.

発表論文

"Elevated Temperature Deformation of a Mechanically Alloyed Al-2 vol%TiC Alloy," Proceedings of the Tenth Risø International Symposium on Metallurgy and Materials Science: Materials Architecture, ed. by J. B. Bilde-Sørensen *et al.*, Risø National Laboratory, Roskilde, Denmark (1989), p. 491-496.