

メカニカルアロイング合金の機械的特性と強化機構

三浦 恒正* / 長谷川 正*²

Tsunemasa MIURA / Tadashi HASEGAWA

Mechanical Properties and Strengthening Mechanisms of Powder Metallurgy Alloys Produced by Mechanical Alloying

1 はじめに

近年、メカニカルアロイング (Mechanical Alloying, 以後MAと略記) という言葉がよく聞かれる。MAは1966年にINCO社で始められた¹⁾粉末冶金の新しい手法であり、金属粉末と酸化物粉末とを原料としてODS (Oxide Dispersion Strengthened) 合金を作製するために考案された。Ni基超合金の母相中に、直径数十nmの Y_2O_3 粒子を均一分散させた耐熱材料²⁾はその典型であり、MAによるODS合金は現在も活発に研究・開発されている³⁾。

また、各種のODS合金の研究以外にも、1980年代に入ってから、異種金属を溶解することなしに固相状態で合金化できるというMAの特長を活かして、通常の溶解鋳造法では得られない組成の合金の作製⁴⁾⁵⁾が試みられたり、アモルファス相がMAで得られる⁶⁾ことがわかってからは、MAによるアモルファス、ナノクリスタル、過飽和固溶体、準結晶などの非平衡相の研究⁷⁾⁸⁾もさかんに行われている。

このように、MAは新しい材料の開発に効果を発揮しているが、この解説においては、MAが最初にその目的で考案され、かつ最も実用材料の開発に役立っているODS合金の分野において、著者らがやってきたAl基MA合金の機械的特性と強化機構に関する研究結果について概説する。

2 MAの概念と材料組織の特徴

MAは、金属粉末にFig.1のような乾式の高エネルギーボールミル処理を加えることに特徴がある。硬いボールの間で金属粉末は繰り返し摩砕作用を受け、金属粉末同士の圧接と分断が繰り返され、最終的に多数の金属片が薄く積層した粉末粒子が形成される。その層間隔は、場合によっては数nmとなる。MA中に硬質粒子粉末を混合した場合には、

それらの粒子が金属片の積層構造の間に取り込まれて均一に分散・複合される。

Photo.1に、一例としてAl粉末と Al_2O_3 粉末の混合粉末から作製されたMA粉末の外観とミクロ組織を示す。MA粉末では金属片が積層しており、また原料粉末での凝固組織がMA粉末での加工組織へ変化していることがわかる。なお、複数の異種金属を原料粉末とした場合には、それらが狭い間隔で積層するために、熱処理時の拡散によって固相状態での合金化が可能となる。

さらに、最終的に成形されたMA合金の組織は、Photo.2に示すように、微細な結晶粒あるいは亜結晶粒、粒内に均一に分散する微細粒子、および粒内の高密度な転位によって特徴付けられる。

微細粒子は、原料金属粉末の表面を覆っていた酸化物皮膜が破れ、あるいは金属粉末とボールミリング雰囲気中の元素 (主に酸素とミリング助剤中の炭素) が反応することによって生成・分散する⁹⁾。

通常、MA処理された粉末は加熱脱ガス、加熱圧粉および熱間押出しを経て成形される。先の微細粒子は、この製造工程の加熱時に形成され、同時にそれが強加工 (MA処理) を受けた組織の復旧過程で生ずる亜結晶粒界あるいは結晶粒界の移動を抑えるため、微細な亜結晶粒あるいは結晶粒

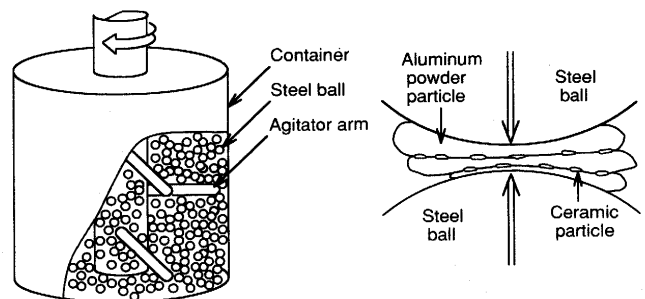


Fig. 1. Schematic illustration of Mechanical Alloying.

平成5年2月26日受付 平成5年4月9日受理 (Received on Feb. 26, 1993; Accepted on Apr. 9, 1993) (依頼解説)

* 昭和アルミニウム㈱研究開発部主任研究員 (Research Laboratory, Showa Aluminum Corporation, 480 Inuzuka Oyama)

*² 東京農工大学工学部教授 (Faculty of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology)

Key words: mechanical alloying; aluminum alloys; strengthening mechanism; mechanical properties; creep; superplasticity; fatigue; machining; wear.

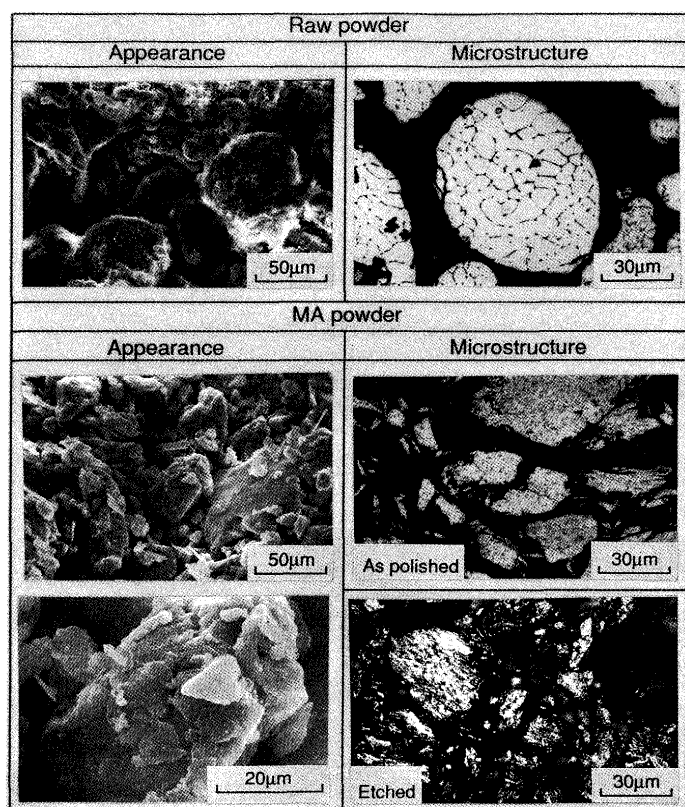


Photo. 1. Changes in the appearance and microstructure of raw powder (Al-15Al₂O₃) by MA.

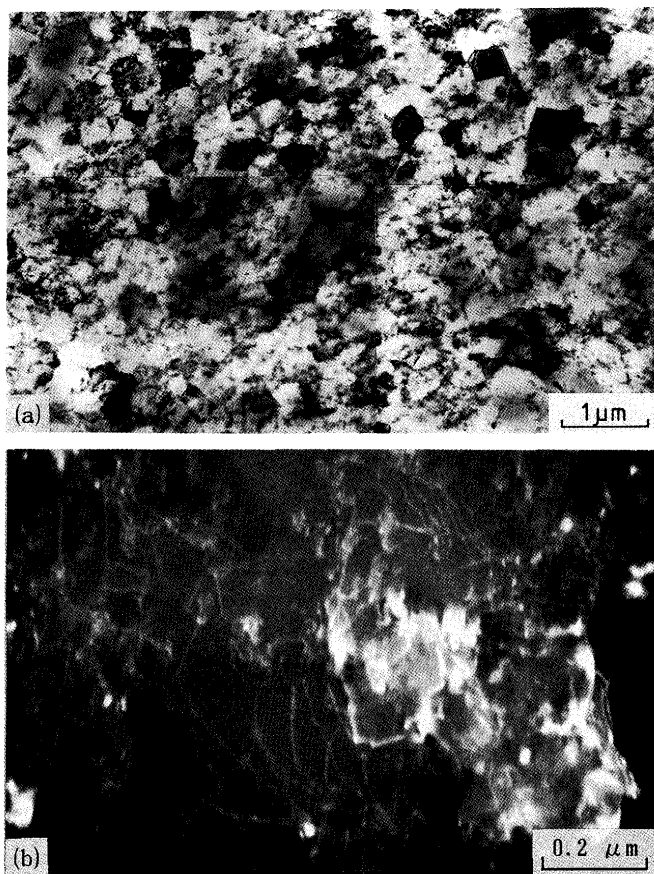


Photo. 2. TEM micrographs of MA Al. (a) low magnification, bright field; (b) high magnification, dark field.

が形成される。また、高温での応力下において転位は粒子/母相の界面へ吸引される¹⁰⁾ので、結晶粒あるいは亜結晶粒の内部においては、MA処理で導入された高密度な転位が、復旧過程を経て微細粒子にピン止めされた状態で保存される (Photo. 2 (b) 参照)。

なお、金属粉末を原料とするODS合金の製造方法としては、1946年に開発されたSAP¹¹⁾ (Sintered Aluminum Powder) の方法が最初であり、ボールミルで金属粉末を摩砕するなどMAと共通する部分も多い。

しかし、MAでは、高エネルギーミルの使用で摩砕力を高めたため、粒子を母相中により均一かつ微細に分散できるようになった¹²⁾。また、MA時に混合することによって、任意の種類 (酸化物・炭化物・窒化物など) や大きさの粒子を分散できること、さらに異種金属を同時にMAして、新たな合金を母相として作り出せることも新しい点である。

3 各種の機械的特性と強化機構

3・1 セラミック粒子分散Al基MA合金の概要

著者らが作製し評価したセラミック粒子分散Al基MA合金の機械的特性と強化機構について述べるが、初めに材料の概要を説明する。

セラミック粒子分散Al基MA合金は、粒径約40μmのAl粉末に粒径十分の数μmのAl₂O₃、SiC、AlNなどの粉末を15~20体積%混合し、これにアトリションミルでMA処理を加え、最終的に熱間押出しをして作製された。セラミック粒子は低熱膨張率・高弾性率・高耐摩耗性を目的として複合された。

同合金は、先にPhoto. 2に示したように粒径約0.5μmの結晶粒から成り、粒内には10¹⁴m⁻²のオーダーの高密度の転位が存在する。また、MA中に混合したサブミクロンの直径のセラミック粒子のほか、直径約35nmの微細粒子 (Al₂O₃、Al₄C₃) が約80nmの間隔で分散する。これらの微細粒子は大部分の転位をピン止めしており、微細粒子の平均間隔は転位のそれとほぼ等しい。

セラミック粒子分散Al基MA合金 (以下、MA Al-セラミック粒子合金と略記) の機械的性質の特長は、Ni基のODS合金と同様に耐熱性にあり、基本的には分散粒子が高温においても粗大化せず、転位の移動を妨げる力が高温でも急激には低下しないためにもたらされる。

3・2 引張特性¹³⁾

Fig. 2に、直径0.5μmのAl₂O₃粒子を複合したAl基MA合金 (以下、例えばAl₂O₃粒子を15体積%含む合金は、MA Al-15Al₂O₃と略記) の引張強さの温度変化を、代表的耐熱Al合金の一つであるA2024合金と比較して示す。473K以上の温度で、Al₂O₃粒子を複合しないMA合金 (以下、MA Alと略記) においてさえその強度がA2024合金より高く、またその

強度差は高温になるほど大きくなる。このことは、MA合金中の微細粒子をも含めた分散粒子が高温まで安定であるのに対し、A2024合金の強化相であるGPBゾーンは高温で粗大化する¹⁴⁾ことに起因する。

なお、Fig. 2 においてMA合金の強度も緩やかにではあるが温度とともに減少している。このMA Al-セラミック粒子合金の強度の温度依存性をより明確にするために、Fig. 3 に、MA Al-15Al₂O₃の引張強さ・0.2%耐力・降伏強さの温度変化を、母相の縦弾性率で規格化して示す。

0.2%耐力と降伏強さが約373Kまではほぼ一定値をとり、その温度以上で低下するのに対し、引張強さは低温側から連続的に低下している。引張強さは、降伏後の加工硬化を含み、その硬化量が動的回復の容易な高温ほど少ないために、

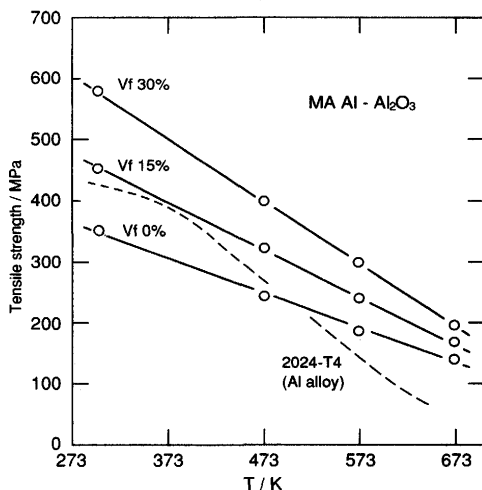


Fig. 2. Comparison between MA Al-Al₂O₃ and A2024 on tensile strength and its temperature dependence.

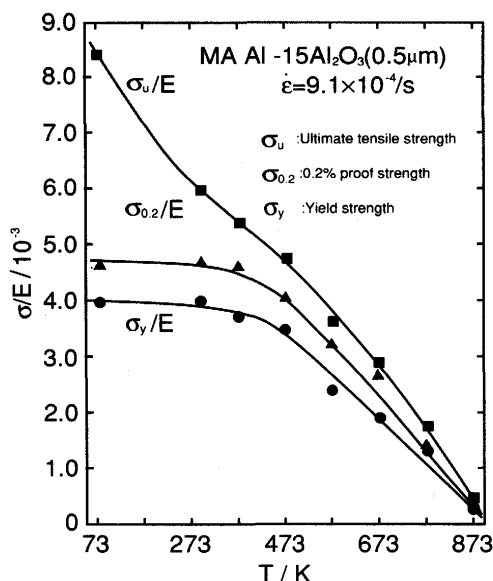


Fig. 3. Temperature dependence of tensile strength, 0.2%-proof strength and yield strength which are compensated by the modulus of aluminum in MA Al-15Al₂O₃.

温度に対して連続的に減少すると考えられる。ところで、微細粒子であるAl₂O₃およびAl₄C₃が粗大化し始めるのは、最終押し出し温度である773K以上の温度域であった¹³⁾。したがって、0.2%耐力あるいは降伏強さの温度変化を説明するためには、微細粒子の粗大化以外の原因を強化機構に基づいて考える必要がある。

MA Al-セラミック粒子合金の強化機構としては、3・1節で述べたマイクロ組織の特徴から、1)微細粒子が転位の運動を阻害することによる分散強化、2)微細粒子にピン止めされ蓄積された高密度な転位による加工硬化、3)微細粒子の分散に起因する微細な結晶粒或いは亜結晶粒による粒界強化、4)比較的粗大なセラミック粒子が周りの母相の変形を拘束することによる複合則的な粒子強化の4つが考えられる。

この合金では微細粒子に固着されていない転位同士の相互作用は考え難い(前述のように、大部分の転位は微細粒子にピン止めされている)ため、上記2)の機構は大きくは作用していない¹⁵⁾と推定される。事実、高温変形中の動的回復によって、微細粒子の分散状態を保存したままで転位密度を下げて、その後の室温でのマクロ的降伏強さは低下しなかった¹³⁾。また、均一に分布する高密度の転位が微細粒子間隔程度の距離を移動すれば、降伏ひずみを上回るひずみが生じることから、粒内すべり転位と粒界との相互作用による3)の寄与も小さいと考えられる。

したがって、本合金で機能している強化機構は主として1)であり、補助的に4)であると考えてよからう。

さらに、微細粒子による分散強化の内容については、a)古典的なOrowan機構¹⁶⁾、b)Local climbあるいはGeneral climb機構¹⁷⁾およびc)Detachment機構¹⁸⁾が候補として挙げられる。MA合金においては、転位が微細粒子に吸引されてピン止めされていると考えられる¹⁸⁾ため、c)に挙げたDetachment機構が作用していると推定される。

したがって、最終的に、温度上昇に伴うMA合金の降伏強さの低下は、Detachment機構に基づいて説明でき、転位周囲の応力場が母相/粒子界面にて拡散により緩和されるその程度が不完全であるため、転位の粒子からの離脱応力が温度依存性を有することに起因する¹⁹⁾と考えられる。

3・3 クリープ特性²⁰⁾

MA合金の、比較的低いひずみ速度域での、高温変形特性についての知見は、高温クリープ挙動の解析を通して得られる。Fig. 4 に、MA Al-15Al₂O₃のクリープ速度と母相の縦弾性率で規格化した応力との関係を示す。応力指数 n が約2と約25の、2つの応力域が存在する。また、クリープ速度のアレニウス線図は見かけの活性化エネルギーの低い(46kJ/mol)領域と高い(145kJ/mol)領域とに分かれた。これらのことは、変形条件に応じて2つの変形機構が作用していることを示唆する。Fig. 5 に、それぞれの機構が働く変形条件を応力/縦弾性率と温度/融点で表した領域図上に示す。

低温および低応力域では、応力指数 $n \approx 2$ であり、またAl母相の自己拡散の活性化エネルギー Q_{sd} ($\approx 142 \text{ kJ/mol}^{21)}$ に対して、この領域での変形の見かけの活性化エネルギー Q_c が約 46 kJ/mol と極端に小さいことから、粒界すべりが律速過程である²²⁾と推定される。一方、高温および高応力域では、 $n \approx 25$ と非常に大きいこと、および $Q_c \approx 145 \text{ kJ/mol}$ ($\approx Q_{sd}$)であることから、粒内が変形し転位の上昇運動に支配される粒内の回復過程が変形を律速している²³⁾と考えられる。

なお、両機構の境界の応力はその温度での降伏強さには

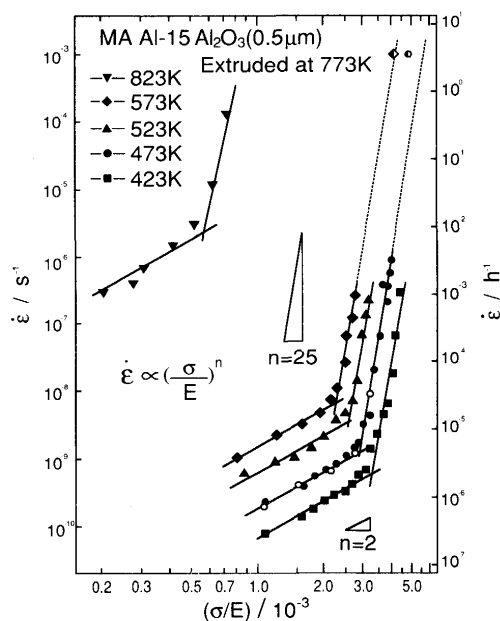


Fig. 4. Strain rate vs. modulus compensated stress relation for MA Al-15Al₂O₃.

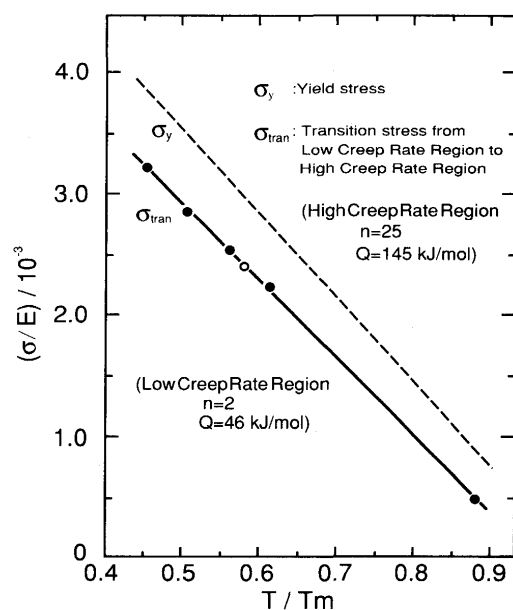


Fig. 5. Two creep mechanisms and their border line in the plot of modulus compensated stress vs. homologous temperature for MA Al-15Al₂O₃.

ば等しく、これは変形機構の変化を粒内で変形が起こるか否かの観点でとらえれば妥当なことであろう。

3・4 超塑性挙動

Al基MA合金の、比較的高いひずみ速度域での高温変形挙動に目を向けると、その結晶粒が微細であることから高速超塑性の発現が期待される²⁴⁾。Fig. 6に、MA Alを種々の温度とひずみ速度で引張試験し、その延性を断面収縮率で評価した結果²⁵⁾を示す。延性は約723Kで極小値をとる温度変化を示し、一方その極小値は高ひずみ速度ほど大きい。その結果、延性は高温・高ひずみ速度下で大きくなっている。

しかしながら、延性を引張破断伸び ϵ_{nf} で評価すると、Fig. 7に示すように、MA Alの ϵ_{nf} は、大きな断面収縮率を示す変形条件下でも100%に満たず、超塑性とはいえない。一方、同時に示した、母相がAl-Cu-Mg系のMA合金 (IN9021) では、予想通り高温・高ひずみ速度下で超塑性が現れている。なお母相が他の合金系の場合でも超塑性発現が確認されている²⁶⁾。この母相の組成の違いによる変形挙動については破断伸びの差異が、何に起因するのか興味深いところであるが、現在のところ十分にはわかっていない。

3・5 疲労特性

MA合金の疲労特性として期待されるのは、その優れた高温強度を反映した高温での高い疲労強度である。Fig. 8に、MA Al-20AlNのS-N曲線を、従来の耐熱Al合金の代表としてのAC8A合金と比較して示す。MA合金の疲労強度は、室温においてはAC8Aと大差ないが、573Kでは期待通り従来合金よりはるかに高い。これは、AC8Aの強化相である微細な中間析出物が高温で粗大化する²⁷⁾のに対し、MA合金中の微細粒子の分散が高温まで安定である¹³⁾ためと思われる。

Fig. 9に、MA Al-20AlNとAC8Aにおける、疲労き裂進展速度と応力拡大係数幅との関係²⁸⁾を示す。き裂進展速度も、573Kでは、MA合金の方がAC8Aよりもわずかに遅い。

これらの結果は、疲労き裂の発生および進展の基本過程である、き裂起点およびき裂先端での転位のすべり運動²⁹⁾に対するMA合金の抵抗力の高さを反映したものと考えられる。

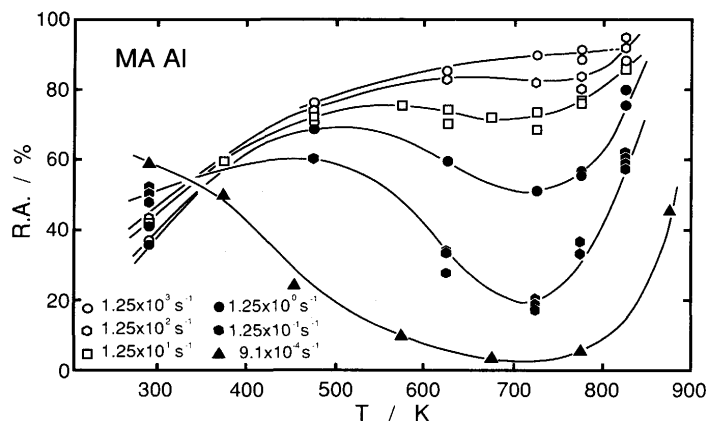


Fig. 6. Temperature and strain rate dependence of reduction of area in tensile test for MA Al.

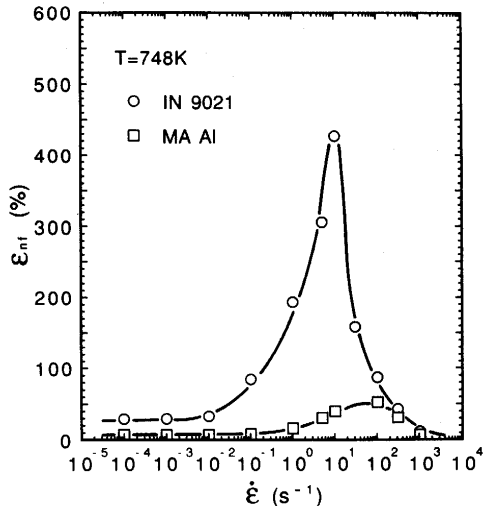


Fig. 7. Comparison between MA Al and IN-9021 (Al-Cu-Mg) on strain rate dependence of elongation to fracture.

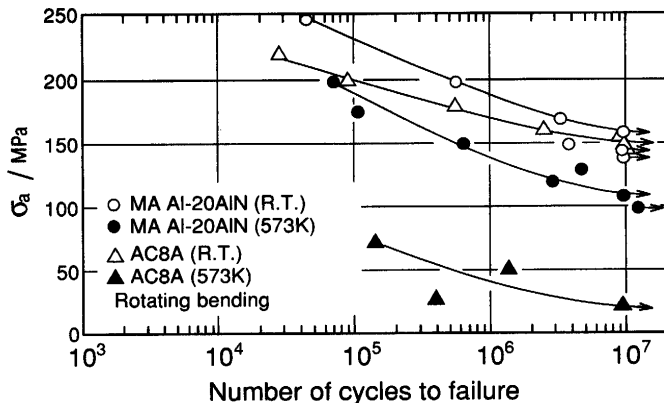


Fig. 8. S-N curves of MA Al-20AlN in comparison with AC8A.

3・6 切削挙動

MA Al-セラミック粒子合金の切削加工において懸念されることは、切削工具の摩耗とそれに伴う製品の寸法精度の低下である。Fig.10に、通常の硬質なAl合金の切削に用いられる超硬工具の、摩耗量(横逃げ面摩耗幅VB)と切削時間との関係³⁰⁾を示す。硬質Al₂O₃粒子の複合によって、またその体積率が増すほどVBが大きくなる。さらに、MA AlのVBが極めて小さいことから、粒子径を数十nmまで小さくすれば、工具摩耗をかなりの程度抑えうることがわかる。また、種々の切削速度下でのVBが切削距離によって一義的に決定されたことから、工具の摩耗機構はアブレイブ摩耗であることがわかった。

Fig.11には、種々のセラミック粒子を15体積%含むAl基MA合金を、Co(バインダー)量の異なる3種類の超硬工具で切削したときの、工具摩耗(VBおよび刃先後退量ΔX)と粒子のビッカース硬さとの関係を示す。図中には、工具の平均的(マクロ的)硬さも示してある。

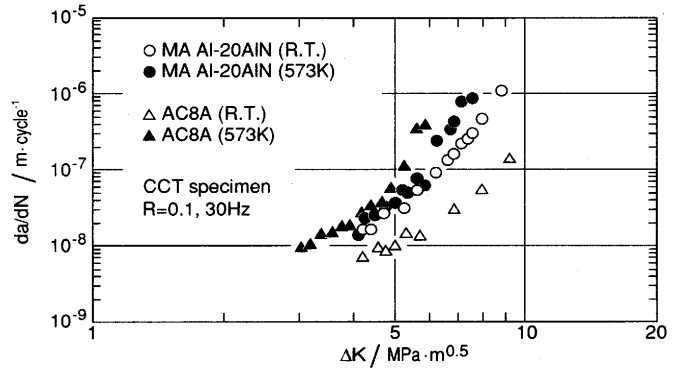


Fig. 9. Fatigue crack growth rates of MA Al-20AlN and AC8A.

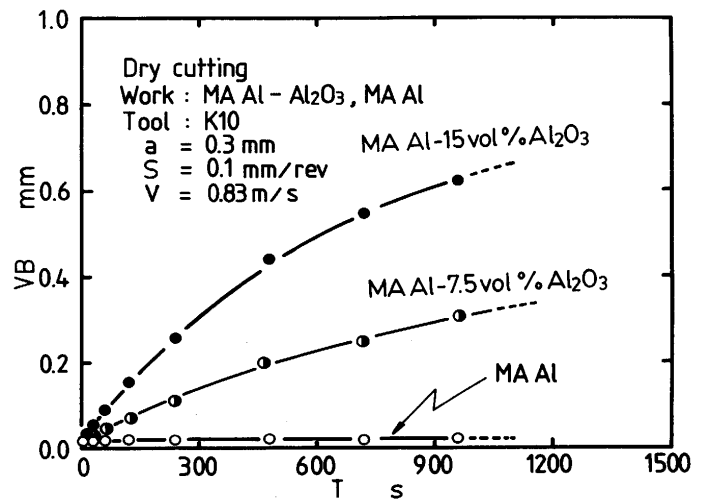


Fig. 10. Frank wear VB vs. cutting time T curves for K10 tool in dry cutting of MA Al, MA Al-7.5 and 15Al₂O₃.

被削材である合金の平均硬さは、複合するセラミック粒子の種類によってはほとんど変化しなかったことを考慮すると、Fig.11の結果は、工具摩耗が工具と被削材の平均硬さの相対的大小には支配されないことを示している。支配的要因は、それらに含まれる硬質粒子の硬さの相対的大小であり、工具中の粒子硬さが被削材中のそれを上回るとき、工具摩耗が急激に減少すると結論できる。事実、超硬工具中のWC粒子をダイヤモンド粒子に変えることにより、工具摩耗を著しく抑えることができた。

3・7 耐摩耗特性

MA Al中に複合されたセラミック粒子は、切削時の工具摩耗を促進するが、本来の複合目的の一つである耐摩耗性の向上に関しては、大いに効果を発揮する。

Fig.12に、鋳鉄を相手材とする乾式大越式摩耗試験で評価したMA Al-Al₂O₃の摩耗特性³¹⁾を、比摩耗量とAl₂O₃体積率との関係で示す。ここでいう比摩耗量とは、単位の接触面積・面圧・摩擦距離に対する摩耗体積のことである。MA Al-Al₂O₃の比摩耗量は、摩擦速度依存性を有するが、各摩擦速度においてAl₂O₃体積率の増加とともに減少しているこ

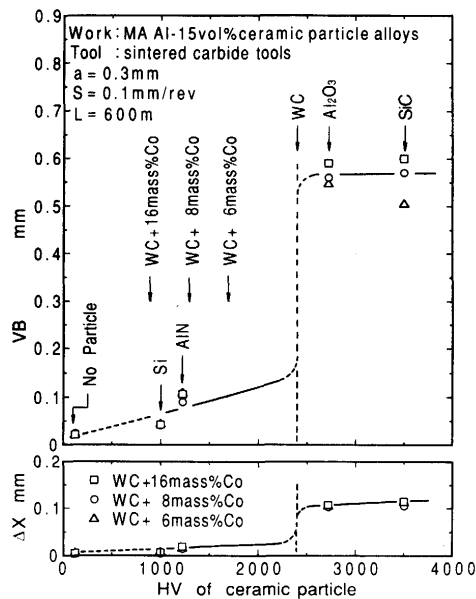


Fig. 11. Width of flank wear VB and backward wear of tool tip ΔX as a function of Vickers hardness HV of ceramic particles in MA alloys after dry cutting by sintered carbide tools ($V=0.83\text{m/s}$).

とがわかる。特に、最も低い摩擦速度では、 Al_2O_3 体積率が15%になると桁違いに比摩耗量が減少し、耐摩耗性の改善効果が現れている。

4 おわりに

以上、Alを母相とする分散強化型のMA合金を対象に各種の機械的特性と関連する強化機構について概述した。これらの理解は、MA合金を実用化していく上で必要不可欠なことである。ここで取り上げたセラミック粒子分散Al基MA合金も、今後、耐熱合金として用いられていくと期待されるが、将来の発展を考えると、最終形状への加工との関連で課題が出てくるものと思われる。例えば、塑性加工中の粒子分散状態や転位下部組織の変化と材料特性の関係、塑性加工への高速超塑性の適用、切削時の表面性状の制御などが今後検討される必要がある。

文 献

- 1) W.A.Petersen : Proc. 29th Natl. SAMPE Sympo., (1984), p.791
- 2) J.S.Benjamin : Metall. Trans., **1** (1970), p.2943
- 3) Proc. the ASM Int. Conf. Structural Applications of Mechanical Alloying, ed. by F.H.Froes and J.J.deBarbadillo, Mytle Beach, South Carolina (1990), [ASM International]
- 4) 西山勝広, 伊地山昇 : 粉体粉末冶金協会大会講演概要集, (1981), p.48
- 5) A.N.Patel and S.Diamond : Mater. Sci. Eng., **98** (1988), p.329
- 6) A.E.Remakov, E.E.Yurchikov and V.A.Barinov : Phys. Met. Metallogr., **52** (1981), p.1184
- 7) Proc. the DGM Conf. New Materials by Mechanical Alloying Techniques, ed. by E.Arzt and L.Schultz, Calw-Hirsau, FRG, (1988) [INFORMATIONSGESELLSCHAFT · VERLAG]
- 8) Proc. the Int. Sympo. Mechanical Alloying, ed. by P.H. Shingu, Kyoto, Japan, (1991) [Trans Tech Publications]
- 9) P.S.Gilman and W.D.Nix : Metall. Trans. A, **12A** (1981), p.813
- 10) D.J.Srolovitz, M.J.Luton, R.Petkovic-Luton, D.M.Barnett and W.D.Nix : Acta Metall., **32** (1984), p.1079
- 11) 増田良道 : 日本金属学会誌, **25** (1961), p.A-76
- 12) J.S.Benjamin and M.J.Bomford : Metall. Trans. A, **8A** (1977), p.1301
- 13) T.Hasegawa, T.Miura, T.Takahashi and T.Yakou : ISIJ Int., **32** (1992), p.902
- 14) 里達雄, 北岡山治, 神尾彰彦 : 軽金属, **38** (1988), p.558
- 15) 中島栄治, 岩崎浩司, 後藤正治, 吉永日出男 : 日本金属学会誌, **52** (1988), p.180
- 16) E.Orowan : Internal Stresses in Metals and Alloys, (1948), p.451 [The Inst. of Metals]
- 17) F.J.Humphreys : Proc. Conf. "Dislocations and Properties of Real Materials", London, (1985), p.175 [The Inst. of Metals]
- 18) J.H.Schröder and E.Arzt : Scr. Metall., **19** (1985), p.1129
- 19) E.Arzt and D.S.Wilkinson : Acta Metall., **34** (1986), p.1893
- 20) T.Hasegawa, K.Minami and T.Miura : Proc. 4th Int. Conf. Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures, London, (1990), p.159 [The Inst. of Metals]
- 21) H.T.Frost and M.F.Ashby : Deformation Mechanism Maps ; The Plasticity and Creep of Metals and Ceramics, (1982), p. 21 [Pergamon Press]
- 22) H.Lüthy, R.A.White and O.D.Sherby : Mater. Sci. Eng., **39** (1979), p.211
- 23) J.Lin and O.D.Sherby : Res Mech., **2** (1981), p.251
- 24) 松木賢司 : 日本金属学会会報, **26** (1987), p.263
- 25) 三浦恒正 : 東京農工大学博士学位論文, (1992), p.155
- 26) K.Higashi, T.Okada, T.Mukai, and S.Tanimura : Proc. Conf. Superplasticity of Advanced Materials, Osaka, (1991), p. 569 [JSRS]
- 27) 村上陽太郎 : 軽金属, **39** (1989), p.364
- 28) 杉本公徳, 三浦恒正, 福井紘一郎 : 軽金属学会第82回春期大会概要集, (1992), p.153
- 29) 材料強度の原子論 (日本金属学会編), (1985), p.282
- 30) 八高隆雄, 三浦恒正, 長谷川正 : 精密工学会誌, **58** (1992), p.1704
- 31) 三浦恒正, 福井紘一郎 : 軽金属, **39** (1989), p.555

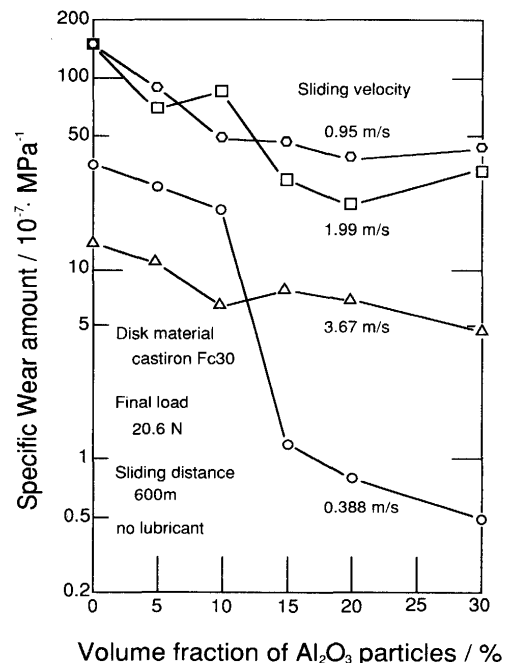


Fig. 12. Improvement in the wear resistance of MA Al by the dispersion of Al_2O_3 particle.