研究論文

ほう酸アルミニウムウィスカ強化アルミニウム合金の界面反応と機械的性質に及ぼす熱処理の影響

西野 直久*・砥綿 真一*

Effect of heat treatment on interfacial reaction and tensile properties of aluminum-borate whisker reinforced aluminum alloys

Naohisa NISHINO* and Shin-ichi TOWATA*

The effect of heat treatment on interfacial reaction and the tensile properties were investigated on aluminum-borate whisker reinforced age-hardenable Al-Cu-Mg-Si and Al-Cu-Si alloys. In the Al-Cu-Mg-Si alloy matrix composites, fine reaction products were formed at the whisker surfaces during solution heat treatment, which were identified to be $MgAl_2O_4$. These reaction products caused the brittle fracture of the composites by notch effect. In addition to the deterioration of whisker by the interfacial reaction, the consumption of magnesium in the matrix led to a change of precipitation behavior. Then, Al-Cu-Mg-Si alloy matrix composites lost the age-hardenability. Therefore, the tensile strength of the T6 treated aluminum-borate whisker reinforced Al-Cu-Mg-Si alloy was similar to that of the unreinforced aluminum alloy. On the other hand, the tensile strength of the heat treated magnesium-free Al-Cu-Si alloy matrix composites was higher than that of the unreinforced aluminum alloy.

Keywords: metal matrix composite, aluminum-borate whisker, effect of heat treatment, interfacial reaction, precipitation behavior

(Received June 29, 1995)

1. 緒 言

ほう酸アルミニウムウィスカ (以下 ABw と略す) は、炭化けい素ウィスカやアルミナ短繊維等に比べて安価であり、加えて、これらと同等の優れた特性を有することから、金属基複合材料 (以下 MMC と略す) の強化材として注目されている^{1),2)}。ABw を強化材としたアルミニウム合金基 MMC では、室温から高温まで優れた特性を維持することが報告されている³⁾。一方、ABw を用いた MMC では、期待したほどの強化効果が得られないとの報告もあり^{4),5)}、T6 処理などの熱処理を行っても強度が向上しない場合や、逆に、強度が低下する場合もある^{5),6)}。この原因は、ABw とアルミニウム合金が反応して、ABw の特性が劣化するためと考えられている^{2),4)}。しかし、ABw とアルミニウム合金との界面反応および界面反応が MMC の機械的性質に及ぼす影響については不明な点も多い。

本研究では、ABw と時効硬化型のアルミニウム合金を用いて、高圧鋳造法により MMC を作製した。T6 処理における ABw とマトリクスとの界面状態を調べるとともに、界面反応と MMC の機械的性質との関係について検討を加えた。

2. 実験方法

2.1 供試材

用いた ABw は、四国化成工業製のアルボレックス G であり、その諸特性を Table 1 に示す¹⁾。実験には、微量の有機バインダを加えて成形したウィスカ体積率が 20% のプリフォームを用いた。プリフォーム中の ABw は、ほぼ三次元ランダム配向状態であった。マトリクスには、時効硬化型の Al-1%Cu-1%Mg-1%Si 合金 (以下 Al-Cu-Mg-Si 合金と略す) を用いた。また、一部 Al-4.5%Cu-1%Si 合金 (以下 Al-Cu-Si 合金と略す) を用いた。

ABw とアルミニウム合金との複合化は、高圧鋳造法により行った。窒素雰囲気中にて 973 K で約 30 分間予熱したプリフォームを炉内より取出し、523 K に予熱した

Table 1 Properties of aluminum-borate whisker

Length	(μm)	10~30
Diameter	(μm)	0.5~1.0
Young's modulus	(GPa)	400
Tensile strength	(GPa)	8
Mohs hardness		7

* (株)豊田中央研究所 (愛知郡)。Toyota Central R & D Labs., Inc. (Aichi-gun, Aichi)。

金型底に設置した。993 Kに加熱したアルミニウム合金溶湯を金型上部より注湯した後、ただちに加圧を行った。加圧力は88 MPa、加圧速度（プランジャ移動速度）は3 mm/sとした。得られた鑄塊のMMC部分およびアルミニウム合金のみの部分から試料を採取して、T6処理を施した。T6処理として、Al-Cu-Mg-Si合金では、813 Kで10.8 ksの加熱後水焼入れを行う溶体化処理と、453 Kにて18 ks加熱する時効処理を行った。また、Al-Cu-Si合金の溶体化処理は、788 Kで28.8 ksの加熱後水焼入れ、時効処理は433 Kにて54 ks加熱とした。

2.2 試験方法

引張試験は、Fig. 1に示す形状、寸法の平板試験片を削り出して、島津製オートグラフを用いて行った。試験は室温で行い、クロスヘッドスピードは0.5 mm/minとした。また、マイクロビッカース硬さ計を用いて、荷重0.49 NでMMCとアルミニウム合金の境界近傍でのアルミニウム合金の硬さを測定した。

光学顕微鏡による組織観察、SEMによる破面および

Fig. 1 Shape and dimensions of the tensile specimen.

Fig. 2 Optical micrographs of (a) as-cast and (b) T6 treated Al-Cu-Mg-Si alloys, and (c) as-cast and (d) T6 treated ABw/Al-Cu-Mg-Si alloys.

ウィスカ表面の観察を行った。また、MMC中およびMMCとアルミニウム合金の境界部分においてEPMAによる線分析を行った。MMC中のウィスカの表面観察では、10%NaOH水溶液により、ウィスカを抽出して行った。

示差走査熱量測定（DSC分析）は、アルミニウム合金とMMCのas-cast材および溶体化処理材について行った。測定には直径約5 mm、厚さ約0.8 mmの試片を用い、窒素雰囲気中で昇温速度は5 K/minとした。測定温度範囲は室温から873 Kとした。また、反応生成物を同定するためにX線回折を行った。試料にはMMC中から抽出したウィスカを用いた。

3. 結果および考察

3.1 組織および機械的性質

Fig. 2にAl-Cu-Mg-Si合金およびこの合金をマトリクスとしたMMCのas-cast材とT6処理材の組織写真を示す。アルミニウム合金のas-cast材では、細長い晶出物がネットワーク状に観察された。アルミニウム合金のT6材では、晶出物は少なく、微細で丸みを帯びていた。MMC中のウィスカはほぼ均一に分布していたが、ところどころに粗大なウィスカが観察された。マトリクス中の晶出物はアルミニウム合金中の晶出物に比べて極めて微細であり、特にT6材ではウィスカとの識別が難しかった。

Table 2にアルミニウム合金およびMMCのas-cast材とT6材の弾性率、引張強さ、0.2%耐力および伸びの値を示す。as-cast材、T6材ともに、MMCはアルミニウム合金より35 GPaほど高い弾性率を示した。また、MMCのas-cast材ではアルミニウム合金のas-cast材に比べて2倍以上の引張強さを示した。しかし、T6材ではMMCとアルミニウム合金の引張強さはほぼ同等であり、強化効果はほとんど認められなかった。MMCの0.2%耐力は、as-cast材ではアルミニウム合金の約2倍

Table 2 Tensile properties of Al-Cu-Mg-Si alloy and the composite at room temperature

	Al-Cu-Mg-Si alloy		ABw/ Al-Cu-Mg-Si alloy	
	as-cast	T6 treated	as-cast	T6 treated
Young's modulus (GPa)	70	72	106	106
Tensile strength (MPa)	172	342	396	348
0.2% proof stress (MPa)	88	305	172	154
Elongation (%)	9.7	5.0	2.0	1.7

であったが、T6材ではアルミニウム合金の約1/2であった。0.2%耐力においても引張強さと同様に、MMCのT6材では強化効果が認められなかった。MMCの伸びはアルミニウム合金に比べて著しく小さく、as-cast材、T6材ともに約2%であった。

Fig. 3にMMCの引張破面のSEM写真を示す。破面には多数のディンプルが観察され、ディンプルの底にはウィスカの破面が観察された。プルアウトしたウィスカは観察されず、ウィスカとアルミニウム合金との結合が

Fig. 3 SEM micrographs of fracture surfaces of (a) as-cast and (b) T6 treated ABw/Al-Cu-Mg-Si alloys.

Fig. 4 SEM micrographs of (a) as-received ABws, and ABws in (b) as-cast and (c) T6 treated ABw/Al-Cu-Mg-Si alloys.

Fig. 6 Results of EPMA line analysis for (a) as-cast, and (b) solutionized and quenched, and (c) T6 treated ABw/Al-Cu-Mg-Si alloys.

よいことを示している。T6材では、as-cast材に比べて大きなディンプルが観察され、ディンプルの底には、数本のウィスカが同一面で一体となって破壊していた。また、ウィスカとアルミニウム合金の界面には、ウィスカと同一面において破壊した微細な粒状物が観察された。

3.2 ウィスカの表面観察

Fig. 4に入手状態およびas-cast材とT6材中のウィスカのSEM写真を示す。入手状態のウィスカ表面は、凹凸がなく非常に滑らかであった。太径のウィスカ表面には、ところどころに微細なウィスカが付着していた。as-cast材のウィスカ表面には、ところどころに晶出物と考えられる比較的大きな塊状物および微細な粒状物が観察された。また、入手状態と同様の滑らかな表面も観察された。T6材のウィスカ表面は、片状あるいは粒状の付着物によって覆われており、入手状態のような滑らかな部分はほとんど観察されなかった。セラミックス等の強化繊維の表面に、機械的または化学反応によって凹凸が生じると、繊維は著しく弱化的ことが知られてい

Fig. 5 X-ray diffraction patterns from as-received ABws, and ABws from as-cast and T6 treated ABw/Al-Cu-Mg-Si alloys.

Fig. 7 Results of EPMA line analysis across the Al alloy-composite boundary for (a) as-cast, and (b) solutionized and quenched, and (c) T6 treated ABw/Al-Cu-Mg-Si alloys.

る⁷⁾。T6 処理により MMC の強度が低下した原因の一つは、反応によってウィスカ表面に凹凸が生じて、ウィスカが弱化したためと考えられる。

Fig. 5 に入手状態および as-cast 材と T6 材から抽出したウィスカの X 線回折の結果を示す。入手状態および as-cast 材では、ほぼ同じ回折プロファイルが得られた。一方、T6 材のウィスカでは、●印で示すように MgAl_2O_4 （以下スピネルと記す）の回折ピークが観察された。すなわち、T6 材のウィスカ表面に観察された片状、粒状の付着物はスピネルであることが確認できた。

3.3 MMC 中および MMC とアルミニウム合金の境界の EPMA 分析

Fig. 6 に MMC の EPMA による線分析の結果を示す。酸素のピークがウィスカに、アルミニウムのピークがマトリクスに相当する部分である。as-cast 材では、アルミニウムと銅のピークの位置がほぼ一致していた。これは、銅がマトリクス中に存在することを示している。マグネシウムとシリコンのピークの位置はほぼ一致していたが、アルミニウムのピークの位置とは一致せず、酸素のピークの近傍に観察された。これは、マグネシウムとシリコンの多くがウィスカ近傍に偏在していることを示している。溶体化処理材では、アルミニウムと銅、シリコンのピークの位置がほぼ一致していた。つまり、銅とシリコンはマトリクス中に固溶していると考えられる。一方、マグネシウムと酸素のピークの位置はほぼ一致していた。これは、X 線回折で検出された反応生成物のスピネルを示していると考えられる。T6 材では、溶体化処理材と同様に銅とシリコンはマトリクス中に、マグネシウムはウィスカ近傍に分布していた。つまり、時効処理では合金元素の分布状態はほとんど変化しなかった。

Fig. 7 に MMC とアルミニウム合金の境界を EPMA により線分析した結果を示す。as-cast 材では、境界部分およびアルミニウム合金中に、晶出物によると考えら

Fig. 8 Distribution of micro-vickers hardness of T6 treated Al alloy near the Al alloy-composite boundary.

Fig. 9 DSC curves of as-cast Al-Cu-Mg-Si alloy and the composites.

れる銅、マグネシウム、シリコンの大きなピークが観察された。これらのピークを除けば、アルミニウム合金中の各合金元素の濃度は低く、境界部分での合金元素の偏析はみられなかった。

溶体化処理材では、境界のアルミニウム合金側のマグネシウム濃度はほぼ0%であった。また、境界から離れるにつれてマグネシウム濃度は高くなり、境界から約180 μm 以上ではほぼ一定であった。一方、MMC 側では境界から約80 μm の範囲内においてマグネシウム濃度が高く、MMC 内部側に向かって低下する傾向を示した。このようなマグネシウム濃度の変化は、ウィスカとマグネシウムとの反応によりマトリクス中のマグネシウム濃度が低下して、アルミニウム合金側から MMC 側へマグネシウムの拡散が生じたためと考えられる。また、境界の MMC 側においてマグネシウム濃度が高いのは、MMC 内部よりスピネルの生成量が多いためと推察される。

一方、境界のアルミニウム合金側では、マグネシウム濃度が低いほど銅とシリコンの濃度が高くなる傾向が認められた。アルミニウム合金中では、マグネシウム濃度が低いほど銅およびシリコンの化学ポテンシャルは低下するために、マグネシウム濃度が高い部分から低い部分へ銅とシリコンが拡散したと推察される。

T6 材においても、溶体化処理材とほぼ同様の合金元素の分布が認められた。したがって、境界近傍における合金元素の分布は、溶体化処理によって変化するが、時効処理ではほとんど変化しないと考えられる。

MMC とアルミニウム合金の境界部分における合金元素の濃度変化は、境界での機械的性質に影響を及ぼすことが推察される。そこで、T6 材において境界のアルミニウム合金側の硬さを測定した。結果を Fig. 8 に示す。アルミニウム合金の硬さは、境界から約180 μm 以上離れた領域では約 HV130 とほぼ一定であった。しかし、境界から約180 μm 以内では、境界に近づくにつれて硬さは小さくなり、境界近傍では約 HV70 であった。硬さが低い領域と、EPMA 分析 (Fig. 7(c)) のマグネシウム濃度が低い領域はほぼ一致した。つまり、境界近傍のアルミニウム合金の硬さが低い原因は、マグネシウム濃度の低下によって時効硬化に寄与する析出物が減少したためと考えられる。

ウィスカによる強化効果を評価するためには、マトリクスの機械的性質を正確に把握する必要がある。しかし、本 MMC では、微細なウィスカが分散しているためにマトリクスの硬さを正確に測定することは困難である。そこで、境界近傍のアルミニウム合金と同様に、マトリクス中には時効析出に寄与するマグネシウムがほとんどないと考えられることから、マトリクスの硬さは HV70 程度であると推察される。つまり、MMC の強度が T6 処理により向上しなかった原因の一つは、マトリクスの時効析出強化が生じなかったためである。

Fig. 10 DSC curves of solutionized and quenched Al-Cu-Mg-Si alloy and the composite.

Table 3 Tensile strength of Al-Cu-Si alloy and the composite at room temperature

	Al-Cu-Si alloy		ABw/Al-Cu-Si alloy	
	as-cast	T6 treated	as-cast	T6 treated
Tensile strength (MPa)	180	388	372	518

3.4 DSC 分析

Fig. 9 にアルミニウム合金および MMC の as-cast 材を DSC 分析した結果を示す。アルミニウム合金では、約838 K に大きな吸熱ピークがみられた。この吸熱は低融点である共晶化合物の溶解を示している⁹⁾。一方 MMC では、約795 K に大きな発熱ピークがあるものの、吸熱ピークは観察されなかった。この発熱は、ウィスカとマグネシウムとの反応によるスピネルの生成を示していると考えられる。MMC では、反応によりマトリクス中のマグネシウムが消費されて、マグネシウムを含む低融点の共晶化合物が消失したために、吸熱ピークが現れなかったと考えられる。

Fig. 10 にアルミニウム合金および MMC の溶体化処理材を DSC 分析した結果を示す。アルミニウム合金では、約513 K と約553 K に大きな発熱ピークが観察された。これらは、主に β 相 (Mg_2Si) の析出による⁹⁾、S 相 (Al-Cu-Mg 系) や Q 相 (Al-Cu-Mg-Si 系) の析出も考えられる¹⁰⁾。一方 MMC では、約553 K に幅の広い発熱ピークが観察された。これは、 θ' 相および θ 相 (CuAl_2) の析出によると考えられる¹⁰⁾。このように、アルミニウム合金と MMC の析出挙動が大きく異なる原因は、前述のように、MMC では溶体化処理時にマグネシウムとウィスカが反応して、時効析出に寄与するマグネシウムが消失したためと考えられる。

3.5 合金元素の挙動

以上の結果より、鑄造から T6 処理までの各合金元素の挙動は以下のものであると考えられる。高圧鑄造時にウィスカはアルミニウム合金溶湯と接触するが、反応は比較的少ない。高圧鑄造では冷却速度が比較的速く（本実験では凝固は注湯から 30 s 以内で完了する）、反応が十分に進行しない。鑄造後の MMC では、ウィスカ表面に Mg_2Si を主とする微細な晶出物が晶出し、銅はマトリクス中にほぼ均一に分布している。

T6 処理では、まず溶体化処理時に晶出物は分解して、合金元素はマトリクス中に固溶する。このとき、 Mg_2Si から分解したマグネシウムは、ウィスカと反応してスピネルを生成する。一方、マトリクス中に固溶した銅とシリコンは、時効処理時にその一部が析出するが、スピネルを生成したマグネシウムは時効硬化に寄与しない。

したがって、マグネシウムを時効硬化の主要な元素としたアルミニウム合金では、T6 処理による MMC の強度向上は期待しにくい。そこで、マグネシウムを含有しない時効硬化型のアルミニウム合金をマトリクスとして用い、T6 処理による強度の向上を試みた。Table 3 に Al-Cu-Si 合金を用いた場合のアルミニウム合金および MMC の as-cast 材と T6 材の引張強さを示す。いずれの場合も、MMC の引張強さはアルミニウム合金より大きく、ABw の複合化による強化効果が得られた。T6 処理後の MMC では、500 MPa を超える引張強さを示した。

4. 結 言

高圧鑄造法により作製した ABw 強化アルミニウム合金を用いて、熱処理に伴う界面状態および機械的性質の変化について検討を行い、以下の結論を得た。

(1) Al-Cu-Mg-Si 合金をマトリクスとした場合、MMC の引張強さは T6 処理により低下した。

この原因は、溶体化処理時に生じるマトリクス中のマグネシウムとウィスカとの反応にある。この反応によって、スピネルが生成してウィスカが弱化するとともに、マトリクス中のマグネシウムが消費されて潤渇し、時効硬化が生じにくくなることに起因する。

(2) 高圧鑄造法により機械的性質に優れた ABw 強化アルミニウム合金を得るためには、ウィスカとマグネシウムの反応を防止するか、マグネシウムを含有しないマトリクスを用いる必要がある。ここでは、時効硬化型の Al-Cu-Si 合金を用いることによって、500 MPa を超える引張強さが得られた。

参 考 文 献

- 1) K. Suganuma, T. Fujita, N. Suzuki and K. Niihara: J. Mater. Sci. Letters, **9** (1990), 633.
- 2) 菅沼克昭, 佐々木元, 藤田輝昭, 鈴木信幸: 軽金属, **41** (1991), 297.
- 3) 菅沼克昭, 藤田輝昭, 佐々木元, 鈴木信幸: 軽金属, **41** (1991), 270.
- 4) 土取 功, 中村和清, 新田 明, 筒本隆博: 日本金属学会1991年度秋期講演概要集, 421.
- 5) 栃木 勲, 愛 恭輔, 佐野明彦: 日本金属学会1991年度秋期講演概要集, 430.
- 6) 斉藤尚文, 中西 勝, 西田義則: 軽金属, **44** (1994), 86.
- 7) S. Ochiai and Y. Murakami: J. Mater. Sci., **15** (1980), 1798.
- 8) M. J. Starink, V. Jooris and P. von Mourik: Mater. Sci. Forum, 102-104 (1992), 85.
- 9) J. M. Papazian: Met. Trans., **19A** (1988), 2945.
- 10) K. Hirano and H. Iwasaki: Trans. Japan Inst. Metals, **5** (1964), 162.