セラミックス粒子分散 Al-4%Cu 複合材料の時効析出挙動

荒川 進*・畑山 東明**
松木 一弘**・柳沢 平**

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 50, No. 7 (2000), pp. 320-324

Precipitation behaviors of ceramic particle dispersed
Al-4%Cu composites during agingSusumu ARAKAWA*, Tomei HATAYAMA**
Kazuhiro MATSUGI** and Osamu YANAGISAWA**

Al₂O₃ and SiC particle dispersed Al-4 mass%Cu composites were prepared from mechanically alloyed (MA) and wet-mixed powders (WM). The effects of the kind, size and volume fraction of ceramic particles on aging behaviors of the composites were investigated. There were the regions with high dislocation density in the vicinity of the ceramic particles after solution treatment. The regions were due to the differential thermal expansion coefficient between ceramic particles and the matrix. In the regions, the precipitation of θ' phases was activated and the time to the peak hardness of aging curves was shortened with increasing dislocation density. The acceleration of aging reaction was, therefore, attributed to the preferential precipitation of θ' phases on dislocations. The amount of age-hardening was slightly dependent on the nature of ceramics, and remarkably decreased with the volume fraction of particles. In particular, the age-hardening in MA composites was low, because MA composites had many regions of very high dislocation density and grain boundaries where were preferential precipitation sites of θ phase. Present composites were mainly strengthened by the precipitation of θ' on dislocations during aging and the apparent activation energy of aging in the composites was about 1/2 of that in IM alloy.

(Received November 4, 1999)

Keywords: age-hardening, Al₂O₃ particle, SiC particle, aluminum-copper alloy, particle dispersed composite

1. 緒 言

時効硬化型 Al 合金を母相として、Al₂O₃ や SiC 粒子を分散させた複合材料では、非強化合金に比べ時効硬化の加速あるいは時効硬化量の低下が報告されている^{1),2)}。セラミックスの添加は、母相との熱膨張係数差が大きい場合、溶体化処理温度からの焼入れ時にセラミックス近傍の転位密度を上昇させ³⁾、このときセラミックスの種類、形状、サイズおよび体積率の変化は、母相の転位密度、転位の分布状態および分布領域の広さに影響する⁴⁾。この母相中の高密度の転位は、時効初期に過剰原子空孔の消滅サイトとして作用し、G.P. zone の形成を抑制するだけでなく、転位上に中間相を優先的に析出させるなど析出過程を変化させると考えられている³⁾。しかしながら、セラミックス粒子の種類やその粒子径を変え、転位密度との関連で、時効の加速現象を系統的に調べた報告はない。

そこで本研究では、まず、Al₂O₃ および SiC 粒子を分散させた Al-4 mass%Cu 複合材料の時効特性への粒子種類、サイズおよび体積率の影響を調べた。次に、焼入れ直後の母相の転位密度に注目し、それが時効硬化の加速に及ぼす影響を

検討した。

2. 実験方法

複合材料の作製に用いた素粉末の諸特性を Table 1 に示す。母相は、エアアトマイズ Al 粉末および電解銅粉を Al-4 mass%Cu 組成に配合した。また、強化粒子である Al₂O₃ および SiC 粒子の平均粒子径は、それぞれ 0.5 および 0.45 μm とし、これらは体積率で 5~20 vol% 添加した。

各組成に配合した粉末は、強化粒子の均一分散を図るため、湿式混合および MA 処理した。湿式混合は、エタノー

Table 1 Characteristics of elemental powders used for preparation of the composites

Powders	Coefficient of thermal expansion (10^{-6} K^{-1})	Nominal particle size (μm)	Purity (mass%)
Al	23.6	22	99.9
Cu	17.1	10	99.99
Al ₂ O ₃	8.8	0.5	99.7
SiC	4.4	0.45	99.5

* 広島大学工学部研究生 (〒739-8527 広島県東広島市鏡山 1-4-1)。Research Student, Faculty of Engineering, Hiroshima University (1-4-1 Kagamiyama, Higashi-Hiroshima, Hiroshima 739-8527)。

** 広島大学工学部 (東広島市)。Faculty of Engineering, Hiroshima University (Higashi-Hiroshima-shi, Hiroshima)。

Table 2 Characteristics of the composites with 10 vol% ceramic particles after solution treatment

Materials	Chemical composition		Grain size (μm)	Ceramic particle size (μm)
	Cu (mass%)	Fe (mass%)		
Al-4%Cu IM	3.76	—	597	—
WM Al_2O_3	3.80	—	1.16	0.39
WM SiC	3.66	—	1.27	0.46
MA Al_2O_3	3.66	0.36	0.43	0.20
MA SiC	3.73	0.40	0.36	0.13

ル中で14.4 ks 行った。一方、MA 処理は、SUS304製のミル容器およびボールを用いてアルゴン雰囲気中で振動ボールミル装置（回転数3600 rpm、振幅2 mm）により43.2 ks 行った。これら2種類の方法で得た粉末は、真空中で673 K-7.2 ks 脱気処理した。これら粉末は、1050アルミニウム缶に充填したのち、室温で200 MPaの負荷により圧縮し、押出用ピレットとした。このピレットは、823 Kに加熱した金型中で熱間押し（押し比9）し、その後、機械加工によって $\phi 6 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ の試験片とした。なお、湿式混合法による複合材（WM 材）は、押し後773 Kで604.8 ksの均質化処理を施した。

これら試験片を、813 Kの塩浴中で7.2 ksの溶体化処理後、直ちに氷水中（273 K）へ焼入れ、393、433および463 Kで等温時効処理した。時効中の硬さは、マイクロビッカース硬さ計（荷重2.94 N、測定時間20 s）で測定した。時効中の母相（ $\alpha\text{-Al}$ ）の格子定数および安定相（ θ 相： CuAl_2 ）の析出量は、ディフラクトメータによるX線回折法で測定した。X線回折は、X線源に $\text{CuK}\alpha$ （ $\lambda=0.1542 \text{ nm}$ ）を用い、回折角（ 2θ ）が30~140 degの範囲で行った。このとき格子定数は、Si粉末で補正した $\alpha\text{-Al}$ の各回折ピークから $\sin^2 \theta$ 線図上で外挿して決定し⁵⁾、また、 θ 相の量は、 $2\theta=30\sim 50 \text{ deg}$ での $\alpha\text{-Al}$ および CuAl_2 の回折ピークの積分強度比（ $I_\theta/I_{\alpha\text{-Al}}$ ）で評価した。

母相の転位密度（ ρ ）は、機械研磨およびイオンシニングにより薄膜にした試料を加速電圧200 kVの透過型電子顕微鏡（TEM）で観察し、 $\rho=2N/Lt$ の関係式を用いて求めた⁶⁾。ここで、 N は写真上に設けたグリッド線と転位線との交点数、 L はグリッド線の総長さ、 t は試料厚さである。このときグリッド線の総長さは、1試料当たり6視野の写真を用い、約1.5 mmとし、試料厚さは、加速電圧200 kVの電子線を $\text{Al}[111]$ 、 $[200]$ および $[220]$ 晶帯軸入射したときの消衰距離の平均値とみなし、 $0.1 \mu\text{m}$ とした⁶⁾。

3. 実験結果

3.1 複合材料の組織観察

溶体化処理直後の溶製材（IM 材）および10 vol%セラミックス粒子添加複合材の成分、結晶粒径および強化粒子径をTable 2に示す。MA 処理した粉末から作製した複合材（MA 材）には、ミル容器やボールの磨耗によりFeが混入している。前報⁷⁾で述べたように、このFeは、母相中に $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 化合物を形成する。したがってMA 材の溶体化処理

Fig. 1 TEM micrographs of the WM 10 vol% Al_2O_3 ((a), (b)) and MA 10 vol% SiC ((c), (d)) composites after solution treatment.**Table 3** Dislocation densities in the matrix of composites with 10 vol% ceramic particles after solution treatment

Materials	Ceramic particle size (μm)	Dislocation density (m^{-2})
Al-4%Cu IM	—	4.5×10^{11}
WM Al_2O_3	0.39	9.7×10^{12}
WM SiC	0.46	1.8×10^{13}
MA Al_2O_3	0.20	3.1×10^{13}
MA SiC	0.13	6.8×10^{13}

直後の母相のCu濃度は、分析値よりも低いと考えられる。複合材の結晶粒径は、IM 材に比べて極めて微細であり、また、MA 材はWM 材よりも小さくサブミクロンの微細結晶組織である。さらに、強化粒子径も、MA 材の方がWM 材よりも小さいが、これは、MA 処理中に粒子が破碎したためである⁸⁾。

10 vol%粒子添加複合材の溶体化処理直後の組織をFig. 1に示す。Fig. 1(a), (b)および(c), (d)は、それぞれ、 Al_2O_3 粒子添加WM 材およびSiC添加MA 材を示す。WM 材では、 Al_2O_3 粒子の分布が密な領域と粗な領域が認められる(Fig. 1(a))。また、粒子周囲の母相は、転位密度が極めて高く、粒子から離れるに従い転位密度が低下する(Fig. 1(b))。Fig. 1(c), (d)に示すSiC粒子添加MA 材でも同様である。このことから、溶体化処理直後の粒子近傍の結晶粒とそれから離れた結晶粒では、転位密度が大きく異なることがわかる。このような粒子からの距離による転位の分布は、Kimら⁴⁾によっても観察されている。これらのTEM観察から求めた母相の平均転位密度をTable 3に示す。複合材の転位密度は、IM 材に比べて著しく高い。複合材と比較すると、SiC添加材の方が Al_2O_3 添加材よりも転位密度が高い。また、WM 材に比べ、MA 材の母相の転位密度が高いのは、MA 処理により粉末が強加工を受けることと添加粒子の微細化⁴⁾の二つの効果によるものと考えられる。

3.2 複合材料の時効硬化挙動

IM 材を393および463 Kで時効したときの時効曲線をFig. 2に示す。IM 材の時効中の硬さは、463 Kで90 ks後、

Fig. 2 Aging curves of Al-4 mass%Cu IM alloy aged at 393 and 463 K.

Fig. 3 Aging curves of the WM composites aged at (a) 393, (b) 433 and (c) 463 K.

393 K では5900 ks 後にピークに到達する。また、393 K では、ピーク手前に G.P. zone の形成に対応する一段目の硬化⁹⁾が認められる。

強化粒子の種類および体積率が WM 材の時効特性に及ぼす影響を調べた。Fig. 3 に393~463 K での時効曲線を示す。溶体化処理直後の硬さ (図中 as Q.) は、体積率の増加に伴い高くなり、同一体積率では、 Al_2O_3 添加材に比べ SiC 添加材でその硬さが高くなる。393 K の時効曲線におけるピーク硬さは、溶体化処理直後に比べかなり高い値を示し、明瞭な時効硬化を示す。それに対し433および463 K では、硬さのピークは認められるものの時効硬化量 (ピーク時と溶体化処理直後の硬さの差) が低い。特に、463 K では、強化粒子の体積率が20 vol%になると、ピーク時の硬さは、溶体化処理直後のそれよりも低くなり、時効硬化が認められない。時効初期に注目すると、433 K 以上では、溶体化処理後にいったん軟化した後硬化する。また、硬さのピーク到達時間は、

Fig. 4 Aging curves of the MA composites with 10 vol% ceramic particles aged at (a) 393, (b) 433 and (c) 463 K.

Fig. 5 Relationship between amount of age-hardening and aging temperature.

393 K では粒子の体積率や種類による違いはほとんど認められないのに対し、433 K 以上では、その体積率が増加するほど短くなる。このときの Al_2O_3 添加材と SiC 添加材で比較すると、SiC 添加材の方がピーク到達時間は短い。

10 vol% 粒子添加 MA 材の393~463 K での時効曲線を Fig. 4 に示す。時効温度が433 K 以上では、硬さのピークが明瞭でなく、特に463 K で時効した MA 材は、時効時間とともに硬さは低下する。これに対し393 K では、明瞭な時効硬化を示し、また、SiC 添加材は、 Al_2O_3 添加材に比べ硬さのピーク到達時間が短く、時効析出が加速されることがわかる。

複合材の時効硬化特性を IM 材と比較するため、時効硬化量 (ΔHV) と時効温度の関係を調べた結果を Fig. 5 に示す。複合材の時効硬化量は、いずれも IM 材に比べ著しく低下する。このとき MA 材の時効硬化量は、わずかであるが、WM 材よりも低いことがわかる。時効析出の加速現象を調べる因子として、硬さのピーク到達時間 (t_p) に注目し、複合材および IM 材のそれを各時効温度で調べた結果を Fig. 6 に示す。図中の数値は、時効硬化の見かけの活性化エネルギー (Q_{ap}) である¹⁾。複合材の t_p は、IM 材に比べ短時間であり、両者の差は、時効温度の低下とともに拡大する。このことは、複合材の時効析出反応が IM 材に比べ加速され、この傾向はより低温での時効で著しいことを示唆している。ま

Fig. 6 Relationship between time to the peak hardness of the composites with 10 vol% ceramic particles and aging temperature.

Fig. 7 The lattice parameter of α -aluminum as a function of aging time.

た、MA 材の t_p は、WM 材に比べ短時間であり、MA 材の時効析出反応は WM 材よりも加速されている。さらに、複合材の時効硬化の見かけの活性化エネルギーは、IM 材に比べ低く約 1/2 である。

3.3 時効中の格子定数および θ 相量の時間変化

Al-4%Cu 合金の析出過程は、時効時間とともに過飽和固溶体 (α_{ss}) $\rightarrow$ G.P. 1 zone $\rightarrow$ G.P. 2 zone $\rightarrow \theta' \rightarrow \theta$ (CuAl₂) 相と変化することが知られている⁹⁾。この時効析出反応が加速された場合、Al と Cu の原子半径差 (Al=0.143 nm, Cu=0.128 nm) による母相の格子定数の増加や安定相である θ 相の析出開始時間の短縮が生じる。

そこで、IM 材および 10 vol% SiC 粒子添加複合材の母相の格子定数の時間変化を Fig. 7 に示す。これより、時効時間に伴う複合材の格子定数の増加は、IM 材のそれよりも顕著であり、強化粒子の添加が析出を早めることがわかる。このときの格子定数の増加は、WM 材に比べ MA 材で高い。

Fig. 8 The ratio of integrated intensity of θ phase to that of α -aluminum as a function of aging time.

また、10 vol% 粒子添加複合材の時効中に析出する θ 相量を積分強度比で調べた結果を Fig. 8 に示す。これより θ 相の析出開始は、MA 材で早く、その増加速度も大きい。特に、463 K (Fig. 8(b)) では、溶体化処理直後の X 線回折プロフィールには検出されなかった θ 相が時効 0.6 ks 後で検出されるようになる。このときの θ 相の析出サイトは、主に、Fig. 1 に示した粒子近傍の転位密度の著しく高い領域にある結晶粒界であった⁷⁾。463 K で 0.6 ks 過ぎから θ 相量がしばらくの間一定なのは、それら結晶粒界への θ 相の析出が 0.6 ks で完了したためと推察される。また、Fig. 7(b) および Fig. 8(b) の 463 K の複合材の結果を比較すると、格子定数は 20 ks で飽和し始めるのに対し、 θ 相はまだ直線的に増加している。これは、 θ' 相が θ 相に変化していることを示すものと考えられる。

4. 考 察

析出は、合金中の溶質原子の拡散速度によって支配される。本複合材では、溶質原子 Cu の拡散経路として結晶粒界、相界面、パイプ拡散および格子拡散が考えられる。これらのうち結晶粒界、相界面および転位は、高速拡散経路であると同時に優先析出サイトとして知られ、これらによる拡散の活性化エネルギーは、格子拡散のそれに比べ低い¹⁰⁾。これらのほかに、析出に影響を与える因子に、空孔および溶質原子濃度が挙げられる。以下にこれらの因子に基づいて結果を考察するが、母相/粒子界面への析出はあまり認められなかったので、本研究では、界面への析出には触れない。

Table 2 に示したように複合材の結晶粒径は、IM 材 (約 600 μ m) に比べ著しく微細で、特に、MA 材はサブミクロンの微細結晶粒を有する。このような結晶粒径の微細化は、優先析出サイトとしての粒界を増大させる。特に、粒子近傍の結晶粒の粒界は、その領域で転位密度が高いために (Fig. 1(b), (d)), Cu 原子が集まりやすいと考えられる。このような粒界では、拡散速度が高く、短時間のうちに θ 相が析出し粗大化すると考えられる。これら粒界への θ 相の析出と粗大化は、強化にはほとんど寄与せず、この領域では、時効初期から過時効状態にあると考えられる¹¹⁾。また、粒子近

傍の結晶粒内も同様に Cu 原子が集合しやすく、 θ' および θ 相の析出が容易となる¹²⁾。

時効初期に安定相である θ 相が析出・成長すると、母相の硬化に寄与する Cu 濃度を低下させ、時効硬化量の低下を招くことになる。Fig. 5 に示した結晶粒径の微細な複合材の時効硬化量が IM 材に比べ著しく低いのは、このことも一因と考えられる。463 K で時効した MA 材は、3 ks 付近から θ 相が急激に増加するが (Fig. 8(b))、その硬さは、ほとんど硬化を示さず溶体化処理後から軟化する (Fig. 4(c))。MA 材では、強化粒子径が小さく (Table 2)、セラミックス粒子添加による転位密度の高い領域が、WM 材に比べ多数形成される (Fig. 1(c))。その結果、高温ではこれらの領域で θ' がすぐに θ 相に変化するため、局所的に硬化する領域があるにせよ、全体としては、硬化しないで軟化したと考えられる。 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 化合物の形成や時効初期の粒界および転位上への析出は、転位密度の比較的低い結晶粒内での Cu 濃度を低下させるので、時効ピーク到達時間は長時間側へ移行すると考えられる。しかし、実際には、Fig. 6 に示したように短時間側に移行し、しかも見かけの活性化エネルギーは、IM 材の約 1/2 となる。このことは、Fig. 2 および Fig. 3 で時効硬化のピークを形成する析出反応が、転位上への析出であることを示唆する。

母相と粒子との熱膨張係数差が大きい場合、サーマルミスフィット転位が発生し母相の転位密度が上昇する^{1),3)}。この転位密度が高いほどパイプ拡散による Cu 原子の移動は促進され、転位上への θ' 相の析出が増加する¹¹⁾。この転位上への θ' 相の析出過程が支配的になると硬さのピーク到達時間は短縮される。Fig. 6 で強化粒子添加材の硬さのピーク到達時間が IM 材に比べ短いことおよび見かけの活性化エネルギーが低いのは、このためと思われる。それに加え転位は、焼入れによって導入された過剰原子空孔の消失サイトであるので、転位密度の増加は、空孔濃度の低下をもたらすため、G.P. zone の形成を抑制すると考えられている³⁾。さらに、Al-Cu 合金では、母相格子中の Cu 濃度が低下すると G.P. zone を経路することなく過飽和固溶体から θ' 相が析出するようになる⁹⁾。これらのことによっても、時効硬化に寄与する G.P. zone 形成量が低下し、時効硬化量が低くなると考えられる。

5. 結 言

湿式混合およびメカニカルアロイングにより得られた粉末から Al_2O_3 および SiC 粒子分散 Al-4 mass% Cu 複合材料を作製し、その時効特性に及ぼすセラミックス粒子種類、粒子径および体積率の影響を調査し、以下の結論を得た。

(1) 溶体化処理直後の複合材のセラミックス粒子近傍に

は、母相とセラミックス粒子との熱膨張係数差に起因する高転位密度領域が形成される。この領域では、 θ' 相の析出が容易なため、時効反応が加速され時効ピークまでの時間が、溶製材に比べ短縮される。

(2) 複合材の母相の平均転位密度は、 Al_2O_3 粒子添加材に比べ、母相との熱膨張係数差の大きい SiC 粒子添加材で高くなる。また、MA 材は、MA 処理による母相の転位密度の上昇と添加粒子の微細化による高転位密度領域の増加によって、WM 材に比べ転位密度が高くなる。これらのことにより、複合材のピーク硬さに到達する時間は、母相との熱膨張係数差の大きい SiC 粒子添加材で短く、また、母相の転位密度の高い MA 材で短くなる。

(3) 時効硬化量は、粒子の種類による差は小さいが、粒子体積率の増加によって低下する。特に、MA 材で時効硬化量の低下が著しいのは、転位密度が高いことと結晶粒径が微細なため θ 相の優先析出サイトである粒界が増加するためである。

(4) 時効による本合金の強化は、主として、転位上への θ' 相の析出によって生じると考えられ、時効硬化の見かけの活性化エネルギーは、溶製材の約 1/2 である。

最後に、本研究の遂行に当たり、卒業研究として実験に協力された赤田和仁君 (現在：信越化学工業㈱)、使用した粉末を提供いただいた福田金属箔粉工業㈱ 新見義朗氏に感謝の意を表す。また、本研究の一部は、中小企業事業団「高度化集積等技術開発事業」の一貫として行った。広島県および広島県産業技術振興機構に謝意を表す。

参 考 文 献

- 1) Y. Song and T. N. Baker: Mater. Sci. Technol., **10** (1994), 406.
- 2) 池野 進, 川島一浩, 松田健二, 穴田 博, 多々静夫: 軽金属, **41** (1991), 752.
- 3) T. Christman and S. Suresh: Acta Metall., **36** (1988), 1691.
- 4) C. T. Kim, J. K. Lee and M. R. Plichta: Metall. Trans., **21A** (1990), 673.
- 5) B. D. Cullity: X 線回折要論, フグネ, (1980), p. 320.
- 6) P. B. Hirsch, A. Howie, R. B. Nicholson, D. W. Pashley and M. J. Whelan: 透過電子顕微鏡法, コロナ社, (1974), p. 480.
- 7) 荒川 進, 畑山東明, 松木一弘, 柳沢 平: 軽金属, (投稿中).
- 8) 荒川 進, 畑山東明, 松木一弘, 柳沢 平: 軽金属, **49** (1999), 193.
- 9) J. M. Silcock, T. J. Heal and H. K. Hardy: J. Inst. Metals, **82** (1953-54), 239.
- 10) K.V.Reddy, F.Beniére, D.Kostopoulos and J.Y.Le Traon: J. Appl. Phys., **50** (1979), 2782.
- 11) 洪 性吉, 崔 政喆, 林 徳仲, 手塚裕康, 里 達雄, 神尾彰彦: 日本金属学会誌, **60** (1996), 569.
- 12) 鈴木 寿, 菅野幹宏, 叶野 治: 軽金属, **32** (1982), 26.