MA 法による Al_2O_3 粒子分散 Al-4%Cu 複合材料の
時効硬化に及ぼす結晶粒径の影響荒川 進*・畑山 東明**
松木 一弘**・柳沢 平**

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 50, No. 9 (2000), pp. 430-434

Effect of grain size on age-hardening behaviors of Al_2O_3 particle
dispersed Al-4%Cu composites prepared by mechanical alloying

Susumu ARAKAWA*, Tomei HATAYAMA**

Kazuhiro MATSUGI** and Osamu YANAGISAWA**

Age-hardening behaviors of Al_2O_3 particle dispersed Al-4 mass%Cu composites produced by mechanical alloying were investigated by Vickers microhardness test, X-ray diffraction analysis, scanning and transmission electron microscopy. In the MA composites, the $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ compound was observed in the matrix after solution treatment, because of contamination of Fe atoms during MA. A lot of stable θ phases precipitated on grain boundaries in the early stage of aging, since MA treatment remarkably refined the grain size. The amount of age-hardening of the MA composites significantly decreased compared with that of Al-4%Cu alloy produced by ingot metallurgy. This decrease in the age-hardenability was attributed to the decrease in Cu content of the matrix due to the formation of $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ and the precipitation of θ on grain boundaries in the early stage of aging. The time to the peak hardness during aging of the MA composites was shortened with increasing the volume fraction of Al_2O_3 particle.

(Received November 4, 1999)

Keywords: mechanical alloying, age-hardening, Al_2O_3 particle, aluminum-copper alloy, ceramic particle dispersed composite

1. 緒 言

メカニカルアロイング (MA) 法を用いた粒子分散複合材料の作製では、溶製法に比べ、比較的容易に母相中への微細粒子の均一な分散が達成でき¹⁾、しかも結晶粒の微細化による強度の向上が期待できる^{2),3)}。しかし、アルミニウム合金を母相として、セラミックス粒子あるいはウィスカなどを分散させた複合材料では、添加粒子による分散強化と時効析出による複合強化が十分に達成されない⁴⁾。特に、強化粒子を添加することで母相の時効硬化能が著しく低下することが報告されている^{5),6)}。

時効硬化能の直接的な低下の原因として、母相の構成元素と添加粒子との反応生成物の形成が母相中の時効硬化に寄与する元素濃度を低下させるとの報告があり^{7),8)}、また、この時効硬化能の低下は、MA 複合材料で特に著しい⁹⁾。一般に、MA 処理すると結晶粒が著しく微細化され、サブミクロンオーダーの結晶粒組織となる²⁾。結晶粒界は優先析出サイトで、そこには時効初期から安定相が析出する。この安定相は、時効硬化にほとんど寄与しない。結晶粒が極めて微細になると、この粒界析出相が量的に増大し、時効硬化能に大きな影響を与えることが予想される。しかし、MA 材の時効硬化に及ぼす結晶粒径の影響について調べた報告はない。

そこで本研究では、Al-4 mass%Cu/ Al_2O_3 複合材料を MA 法で作製し、結晶粒径および Al_2O_3 粒子添加が時効硬化能に及ぼす影響を調査し、これらと MA 材の時効硬化能低下の関係を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

純度99.9 mass% (以下%) で平均粉末径が22 μm のエアアトマイズ法による純アルミニウム粉末および純度99.99%, 平均粉末径が10 μm の電解銅粉を Al-4 mass%Cu 組成に配合し、これに2および5 vol% の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子を添加したのち MA 処理した。添加した Al_2O_3 粒子には、平均粒子径が0.5および4.3 μm の2種類を用いた。MA 処理は、SUS304製のミル容器 (500 ml) およびボール (直径12.7 mm) 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) により所定の時間行った。1回の MA 処理で投入する粉末重量を50 g, ボール/粉末重量比を27とした。

MA 処理した合金粉末に真空中で673 K-7.2 ks の脱気処理を施した。その粉末を、1050アルミニウム缶へ充填し、室温、大気中で200 MPa の負荷によって内径24 mm の金型内で圧縮し、押出用ピレットとした。このピレットを823 K に加熱し押出比9で押出した。この押出材を機械加工し $\phi 6$

* 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-shi, Hiroshima 739-8527)。

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

Table 1 Chemical compositions of the Al-4 mass%Cu/
Al₂O₃ MA composites prepared from mechanically
alloyed powders

Materials	Milling time (ks)	Nominal Al ₂ O ₃ size (μ m)	Cu content (mass%)	Fe content (mass%)
Al-4%Cu	0	—	4.03	<0.10
	43.2	—	3.92	0.17
	86.4	—	3.92	0.20
2 vol%Al ₂ O ₃	43.2	0.5	3.79	0.30
		4.3	3.75	0.59
	86.4	0.5	3.84	0.36
		4.3	3.81	0.65
5 vol%Al ₂ O ₃	43.2	0.5	3.65	0.38
		4.3	3.63	0.75
	86.4	0.5	3.65	0.40
		4.3	3.81	—

mm×10 mm の試験片とした。これに、813 K-7.2 ks の溶体化処理を施し、氷水 (273 K) 中へ焼入れした。時効処理は、393~463 K の温度で行った。

時効中の硬さ測定は、マイクロビッカース硬さ計 (荷重 2.94 N, 測定時間 20 s) で、また、組織観察は、走査型電子顕微鏡 (SEM) および加速電圧 200 kV の透過型電子顕微鏡 (TEM) で行った。母相の結晶粒径の測定、時効中の析出相の同定および θ (CuAl₂) 相の析出量の測定には、ディフラクトメータによる X 線回折を用いた。X 線源には、CuK α ($\lambda=0.1542$ nm) を用い、回折角 (2θ) は、20~50 deg とした。結晶粒径は、 α -Al(111) 面 ($2\theta=38.51$ deg) の回折ピークから Scherrer の式¹⁰⁾を用いて求めた。ここで、回折幅の補正には、約 0.5 mm の結晶粒を有する Al-4%Cu 溶製材を用いた。また、 θ 相の相対量は、回折角度範囲内の α -Al および CuAl₂ の各回折ピークの積分強度比 ($I_{\theta}/I_{\alpha\text{-Al}}$) で評価した¹¹⁾。

3. 実験結果

3.1 焼入れ直後の MA 材の特性

MA 処理すると、原料粉末が容器壁やボール表面へ付着し¹²⁾、また容器およびボールから不純物が混入する¹³⁾。そこで、押出材の母相中の Cu および Fe (SUS304 の主成分) を化学分析により調べた結果を Table 1 に示す。母相の Cu 濃度は、全体として見れば、Al₂O₃ 粒子添加量が増加すると低下する傾向が認められる。MA 処理初期に Cu 粉末とともに粉末中へ分散する Al₂O₃ 粒子は、粉末の破碎を促進し⁹⁾、粉末の表面積を増大させる。その結果、容器壁およびボール表面への粉末の凝着量が増加する。特に、MA 処理初期の破碎した粉末の表面は、局所的に Cu 濃度が高いことが予想され、Al 粉末に比べ Cu の損失量が多くなったものと考えられる。また、Fe の混入量は、Al₂O₃ 粒子の添加量、その粒子径および MA 処理時間の増加とともに増大する。この Fe は、後で示すように、熱間押出しおよび溶体化処理中に三元化合物 Al₇Cu₂Fe を形成する。このように、本研究の MA 材の焼入れ直後の母相中では、MA 処理および Al₇Cu₂Fe 化合

Fig. 1 Dependence of hardness of the MA composites after solution treatment on the volume fraction of Al₂O₃ particle.

Fig. 2 Aging curves of the MA composites aged at (a) 393 and (b) 463 K.

物が形成するため、時効硬化に寄与する溶質原子の Cu 濃度が配合組成よりも低い状態にある。

MA 材を溶体化処理温度から焼入れした直後の硬さを、Fig. 1 に示す。これによると、Al₂O₃ 無添加材 ($V_p=0$) の硬さ (図中◆および◇) は、溶製材 (IM 材: 図中■) のそれに比べるとかなり高い値を示し、また、MA 処理時間に伴い増加する。Al₂O₃ 添加複合材の硬さは、Al₂O₃ 粒子の添加量および MA 処理時間とともに増加する。また、この硬さは、全体としては、粒子径の小さいものほど高くなる傾向を示している。

3.2 MA 材の時効硬化特性

温度 393 および 463 K で時効したときの時効曲線を Fig. 2 に示す。2000 系の代表的な T6 処理温度は、433~463 K である¹⁴⁾。まず、463 K に注目すると、IM 材は、明瞭な時効硬化を示すのに対し、MA 材は時効硬化を示さず、焼入れ直後から緩やかに軟化する。また、433 K でも時効硬化は認められなかった。これに対し、時効温度の低い 393 K で時効すると、明瞭に時効硬化を示すようになるが、MA 材の時効硬化量 (時効ピーク硬さと焼入れ直後の硬さの差) は、IM 材のそれに比べると著しく低い。393 K で時効したときの時効硬化量 ΔHV と平均結晶粒径との関係を Fig. 3 に示す。これによると、時効硬化量は、結晶粒径が小さいほど低下する。

添加した Al₂O₃ 粒子径の時効特性に及ぼす影響を調べた結果を Fig. 4 に示す。これによると、添加量が同じであれば、

Fig. 3 Effect of average grain size on the amount of age-hardening of the MA composites aged at 393 K.

Fig. 4 Effect of Al_2O_3 particle size on the aging curve of the MA composites with 2 vol% Al_2O_3 aged at 393 K.

添加粒子径の小さい方が時効ピークに達するまでの時間は短くなる。Fig. 5 に時効ピークまでの時間と時効温度の関係を示す。MA 材では、IM 材に比べ、ピーク硬さに達するまでの時間が著しく短縮されており、時効析出が加速されることがわかる。86.4 ks MA 材を比較すると、 Al_2O_3 粒子添加量の増加に伴いピーク到達時間は短縮する。393 K では、 Al_2O_3 無添加の 86.4 ks MA 材の方が 2 vol% Al_2O_3 粒子添加 43.2 ks MA 材よりもピーク到達時間が短い。この場合、粒子添加の効果よりもむしろ MA 処理時間が時効析出の加速に大きく

Fig. 5 Relationship between aging time to the peak hardness of the MA composites and aging temperature.

寄与したと考えられる。MA 処理は、粉末に塑性ひずみを与え多量の転位を導入するが、MA 処理時間とともにそのひずみは増加する。さらに、バルク化し溶体化処理した後も、MA 材は高い転位密度を保持する¹⁵⁾。この転位密度の差が Al_2O_3 無添加材のピーク到達時間を早めたものと思われる。

3.3 時効中の組織観察

すでに示したように、MA 材は、IM 材に比べ、時効硬化量が小さく、また、ピーク硬さに到達時間が短い。この IM 材と MA 材の時効挙動の違いの原因を探るため、Fig. 6 に Al-4%Cu および Al-4%Cu/5 vol% Al_2O_3 の MA 材を、393 および 463 K で時効したときの X 線回折プロファイルを示す。いずれの MA 材でも、焼入れ直後に $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 化合物のピークが認められ、母相に固溶する Cu 濃度は、配合組成よりも低くなっていることが推察される。Fig. 2 に示したように、IM 材の 393 K-86.4 ks 時効材では、まだ G.P. zone 形成の領域にある¹⁶⁾。しかし、Fig. 6(a) の MA 材では、この時間に θ 相が検出される。また、MA 材の 463 K-1.8 ks 時効材 (Fig. 6(b)) でも θ 相が検出される。さらに、Fig. 6(a) と (c) を比較すると、5 vol% Al_2O_3 粒子添加材の方が無添加材

Fig. 6 X-ray diffraction patterns of Al-4 mass%Cu (MA 86.4 ks) and Al-4 mass%Cu/5 vol% Al_2O_3 (0.5 μm , MA 43.2 ks) MA composites aged at 393 and 463 K.

Fig. 7 The ratio of integrated intensity of θ (CuAl_2) phase to that of α -aluminum as a function of aging time.

Fig. 8 Reflection electron micrographs (SEM) of θ phases in the MA composite with 2 vol% Al_2O_3 ($4.3 \mu\text{m}$, MA 86.4 ks) aged at (a) 393 and (b) 463 K for 345.6 ks.

よりも早い時期に θ 相が認められる。 θ 相からの回折ピークは、時効時間とともに高さを増している。そこで、無添加材および2 vol% Al_2O_3 添加材について、時効中の θ 相の積分強度比の変化を調べた結果をFig. 7に示す。これによるとFig. 6(c), (d)と同様に2 vol% Al_2O_3 添加材でも、時効初期(393 Kで0.6 ks後)に θ 相が検出される。同じ時効温度で比較すると、無添加材に比べ、 Al_2O_3 添加材で θ 相の検出時間(図中●, ▲)が早く、検出後の増加の傾き(図中○, △)も大きい。また、この θ 相は、無添加材の393 Kの時効を除いて、時効初期に急激に増大し、その後緩やかに増加する。これらのことから、 Al_2O_3 粒子の添加は、 θ 相の析出を促進することがわかる。

Fig. 8は、393および463 Kで345.6 ks時効したときの反射電子線像(SEM)である。図中の矢印および白色相は、EPMA分析より、それぞれ、 Al_2O_3 粒子および θ 相であることを確認した。これによると、 θ 相の $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 相界面への析出は認められない。また、Fig. 9に示すTEM観察組織には、粗大な θ 相が粒界に観察される。Fig. 8で網目状に析出

Fig. 9 TEM micrographs of θ phases precipitated on grain boundaries in the MA composite with 2 vol% Al_2O_3 ($4.3 \mu\text{m}$, MA 86.4 ks) aged at 393 K for 345.6 ks.

している θ 相は、結晶粒界に析出したものである。

4. 考 察

4.1 Al_2O_3 粒子による分散強化

分散強化材の強度は、Orowanのモデルによれば、粒子間距離 λ に反比例する。このモデルでは、母相がAlの場合、粒子による分散強化が効果的に寄与するのは、 $0.02 \leq \lambda \leq 0.29 \mu\text{m}$ までと考えられる¹⁷⁾。添加した平均粒子径を $\bar{d}_p$ 、その体積率を V_p とすると、粒子間距離は、 $\lambda = (2/3)^{1/2} \bar{d}_p V_p^{-1/2}$ で与えられる¹⁷⁾。本研究で用いた Al_2O_3 粒子の平均粒子径 $\bar{d}_p$ は、0.5および $4.3 \mu\text{m}$ であり、最大体積率は、 $V_p = 5\%$ である。このときの粒子間距離は、それぞれ、1.83および $15.7 \mu\text{m}$ である。実際には、MA中に強化粒子は微細化するが、それにしても上記のモデルによる強化は、極めて低いと言える。しかし、Fig. 1に示したように、MA材は、 Al_2O_3 粒子の添加により強化されている。したがって、MA材の強化をOrowanのモデルだけで説明することには無理があるように思われる。同様のことは、Nardoneらによっても指摘されている¹⁸⁾。

本MA材のようにサブミクロンの結晶粒の場合、強化粒子間は結晶粒径に比べて大きく、結晶粒の変形を拘束する効果もあり期待できない¹⁷⁾。MA材では、ホットプレスや熱間押し後でも微細結晶粒に加え、その母相には多くの転位を含むことが知られている^{15), 19)}。また、母相とセラミックス粒子との熱膨張係数差が大きい複合材では、溶体化処理後の焼入れなどの冷却過程で、粒子近傍の転位密度の上昇も観察されている²⁰⁾。このことから、Fig. 1のMA処理時間および Al_2O_3 粒子の添加による硬さの増加については、母相の転位密度も考慮した検討が必要と思われる。

4.2 時効硬化能に及ぼす結晶粒径の影響

MA材の時効硬化能の低下について検討する。Fig. 6に示したように、Cu原子は $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ を形成する。混入したFeが熱処理中にすべて $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ を形成するとみなしたときの焼入れ直後に残存するCu濃度とFe量との関係をFig. 10に示す。このCu濃度と時効硬化量との関係をFig. 11に示す。図中△および▽は、Silcockら¹⁶⁾の時効硬化曲線(383および403 K)から、また、○および●は本研究(393 K)で得た結果である。IM材の結果を比較すると、Silcockらの結果が

Fig. 10 Calculated content of copper in the matrix after formation of $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ compounds (Closed: MA 43.2 ks, Open: MA 86.4 ks).

少し高い値を示している。両者では、素材の純度や試験片履歴が異なるので厳密な比較は困難である。しかし、明らかに MA 材の時効硬化量は、IM 材に比べて低い。時効硬化量の低下は、次に述べるように、母相の Cu 濃度の低下のみによるものでないことを示唆している。

Fig. 8 および Fig. 9 に示したように、本合金系の安定相である θ 相は時効の早い時期に粒界に優先析出し、短時間のうちに粗大化する。この粒界へ粗大に析出した θ 相は、ほとんど硬化に寄与しないと考えられている²¹⁾。さらに、時効硬化量は、結晶粒界が多いほど低下する (Fig. 3)。したがって、この粒界への優先析出も時効硬化量を低下させた主因の一つと思われる。

4.3 時効硬化能に及ぼす Al_2O_3 粒子の影響

母相の Cu 濃度の低下は、時効ピークまでの時間を遅らせるが、Fig. 5 に示したように、その時間は逆に短縮されている。時効ピークまでの時間は、G.P. zone や中間相の析出速度に依存するので、Cu 濃度のみならず転位密度や空孔濃度にも依存する。母相の Cu 濃度の低下にもかかわらずピークまでの時間が短縮されたのは、粒内の析出強化が、析出が極めて容易な場所、すなわち、転位上への析出によって支配されていることを示唆する。

強化粒子と母相の熱膨張差が大きいほど、それに起因する転位密度は上昇する。さらに、強化粒子の添加量が同じであれば、強化粒子径が小さいほど母相の転位密度は高くなる²²⁾。このことを考慮すると、Fig. 5 で、 Al_2O_3 粒子径の小さい $0.5 \mu\text{m}$ の MA 材の時効ピークがその大きい $4.3 \mu\text{m}$ の MA 材より短時間で出現するのは、転位密度が高いためと推察される。

5. 結 言

メカニカルアロイング法によって Al_2O_3 粒子を分散させた Al-4 mass%Cu 複合材料を作製し、その時効硬化特性に及ぼす結晶粒径および Al_2O_3 粒子の影響について調査し、以下の結論を得た。

(1) MA 材では、SUS304製のミル容器やボールの磨耗により Fe が混入するため、 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 化合物が形成される。また、結晶粒が極めて微細なため、結晶粒界への多量の θ 相の析出が時効の早い段階で生じる。

(2) MA 材の時効硬化量は、Al-4%Cu 溶製材のそれに比べて著しく低下する。その主な原因は、 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ の形成による母相の Cu 濃度の低下および時効初期の θ 相の粒界への析

Fig. 11 Relationship between the amount of age-hardening and copper content in the matrix.

出である。

(3) MA 材では、最高硬さに到達する時間が、溶製材に比べて著しく短く、また、 Al_2O_3 粒子の添加量が多いほど短くなる。

最後に、本研究の EPMA および化学分析に協力された広島市工業技術センター技師、隈岐貴史氏ならびに四辻博文氏に感謝の意を表する。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る。

参 考 文 献

- 1) J. S. Benjamin and R. D. Schelleng: Metall. Trans., **12A** (1981), 1827.
- 2) P. S. Gilman and W. D. Nix: Metall. Trans., **12A** (1981), 813.
- 3) 森本啓之, 岩村 宏, 安倍 睦, 芦田喜郎: 日本金属学会誌, **58** (1994), 973.
- 4) J. M. Papazian and P. N. Adler: Metall. Trans., **21A** (1990), 401.
- 5) I. Dutta, C. P. Harper and G. Dutta: Metall. Trans., **25A** (1994), 1591.
- 6) 池野 進, 川島一浩, 松田健二, 穴田 博, 多々静夫: 軽金属, **41** (1991), 752.
- 7) H. Ribes and M. Suery: Scripta Metall., **23** (1989), 705.
- 8) 池野 進, 川島一浩, 松田健二, 穴田 博, 多々静夫: 軽金属, **40** (1990), 501.
- 9) S. Arakawa, T. Hatayama, K. Matsugi and O. Yanagisawa: Proc. the 3rd Asia-Pacific Symp. on Advances in Engineering Plasticity and its Application (AEPA '96), (1996), 457.
- 10) B. D. Cullity: X 線回折要論, アグネ, (1980), p. 74.
- 11) J. K. L. Lai and I. F. Galbraith: J. Mater. Sci., **15** (1980), 1297.
- 12) R. W. Rydin, D. Maurice and T. H. Courtney: Metall. Trans., **24A** (1993), 175.
- 13) 木村 博, 小林信一, 菅原 智, 深沢英一: 粉体および粉末冶金, **40** (1993), 278.
- 14) 日本金属学会編: 金属データブック, 丸善, (1993), p. 180.
- 15) T. Hasegawa, T. Miura, T. Takahashi and T. Yakou: ISIJ International, **32** (1992), 902.
- 16) J. M. Silcock, T. J. Heal and H. K. Hardy: J. Inst. Metals, **82** (1953-54), 239.
- 17) G. Frommeyer: Physical Metallurgy, Part II, ed. by R. W. Cahn and P. Haasen, North-Holland Physics Publishing, Amsterdam, (1983), p. 1853.
- 18) V. C. Nardone and K. M. Prew: Scripta Metall., **20** (1986), 43.
- 19) K. Matsuki, H. Kawakami, M. Tokizawa and S. Murakami: Mater. Sci. Technol., **13** (1997), 1037.
- 20) M. Vogelsang, R. J. Arsenault and R. M. Fisher: Metall. Trans., **17A** (1986), 379.
- 21) 洪 性吉, 崔 政喆, 林 徳伸, 手塚裕康, 里 達雄, 神尾 彰彦: 日本金属学会誌, **60** (1996), 569.
- 22) R. J. Arsenault and N. Shi: Mater. Sci. Eng., **81** (1986), 175.