メカニカルアロイングにより C60を分散させた Al-Fe 系合金の引張特性

伊藤 邦夫* · 葛巻 徹**
川添 裕次*** · 金子 純一*

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 51, No. 1 (2001), pp. 40-44

Tensile properties of Al-Fe alloys prepared by mechanical alloying with C60

Kunio ITO*, Toru KUZUMAKI**
Yuji KAWAZOE*** and Junichi KANEKO*

The aluminum, of which the recovery was retarded by the addition of solute iron, was mechanically alloyed with C60 or graphite, hot pressed at 400°C or 500°C, extruded at 400°C, and then tensile tested at the room temperature. The added amount of C60 or graphite is 5% at the volume fraction, and the iron concentration is 0.5 mass%. In the case of C60, the tensile strength rises from 120 MN/m² to 170 MN/m², while the elongation decreases from 44% to 5%. When the graphite is added, the tensile strength hardly changes and the elongation decreases to 4%. The main cause of the increase in strength by addition of C60 is discussed to be the dispersion-hardening brought about by Al₄C₃ particles which were formed by decomposition of C60.

(Received May 29, 2000)

Keywords: aluminum alloy, composite, C60, fullerene, mechanical alloy

1. 緒 言

微細粒子を分散させた後、加工した合金においては、粒子による直接的な分散硬化と粒子の組織粗大化抑制による微細化硬化が期待される。アルミニウム合金では拡散による回復速度が大きいため室温加工によるサブミクロンの組織の形成は容易ではない。分子としてのC60は、60個の炭素原子からなる直径が0.71 nmのはほぼ球形をしている。分子は硬く、体積圧縮率は843-903 GN/m²と計算されている¹⁾。結晶としてのC60は、この分子が格子定数1.4154 nmの面心立方構造をとっている。結晶は軟かく、室温での変形応力は0.1 MN/m²のオーダーであり、剛性率は6 GN/m²程度である^{2)~4)}。

本研究では、鉄を固溶させ回復を遅らせたアルミニウムにC60を分散させた合金をメカニカルアロイングによって作製して、引張試験によって機械的性質を調べた。

2. 実験方法

Al-0.5Fe合金(“Al05Fe”)は、ガスアトマイズ法で作成した0.5 mass%Feを含む直径約50 μmの粉末、精製C60(“C60”)は市販の公称99.8%の微結晶粉末であり、粗製C60(“Ful”)は自製の約85%C60-15%C70の微結晶粉末である。グラファイト(“Gra”)は電極用高純度グラファイトの

削り粉である。

Al-0.5Fe合金粉末約26 gとC60約0.84 g(またはグラファイト約1.13 g)の公称組成5 vol%(C60のモル比としては0.0012)合金約10³ mm³をジルコニア-イットリア製の円筒容器(内径44 mm, 高さ40 mm)に同材料のボール(直径3 mm)370個とともにアルゴン雰囲気中で入れ、三軸式ボールミル(振動数20/s)で室温で混合した。

16 h混合した粉末を工業用純アルミニウム管(内径35 mm, 高さ70 mm, 肉厚1 mm)に大気中、室温で10 MPaのプレスを経返して充填し、真空中(6×10⁻³ Pa)で500°Cに加熱後、1 h, 30 MPaで黒鉛型を用いてホットプレスした。この管をコンテナごと400°Cに加熱、押出速度10 mm/sで直径7 mmに押出した。一部、Al-2.0Fe合金(“Al20Fe”)粉末を用いた試料、400°Cホットプレスの試料についても調べた。なお参考のために、Al-Fe粉末合金を400°Cで押出し、冷間で加工(70%スウェーijing)、1 h等時焼なまししたときの軟化曲線をFig. 1に示す。

各押出棒よりJIS4号試験片(平行部直径3 mm, 長さ12 mm)3本を削りだし、室温でクロスヘッド速度5 mm/sで引張試験した。

試料は、“合金名”“添加物名”“ホットプレス温度(°C)”の組合せで示す。

* 日本大学生産工学部(〒275-8575 千葉県習志野市泉町1-2-1)。College of Industrial Technology, Nihon University (1-2-1. Izumi-cho, Narashino-shi, Chiba 275-8575)。

** 東京大学工学系研究科(東京都)。School of Engineering, The University of Tokyo (Bunkyo-ku, Tokyo)。

*** 東京大学工学系研究科大学院生(東京都)。Graduate Student, School of Engineering, The University of Tokyo (Bunkyo-ku, Tokyo)。

Fig. 1 Softening (N/mm²) of Al-Fe (mass%) PM alloys by isochronal annealing (1 h), which were hot extruded and cold swaged to 70%.

(a)

(b)

(c)

Fig. 2 Changes of powder by mechanical alloying of Al05FeFul for 8 h (a), 16 h (b), and 32 h (c).

Fig. 3 Changes in X-ray diffraction profiles by MA time. (a) C60 peak in Al05FeFul, (b) graphite peak in Al05FeGra, and (c) Al peak in Al05FeFul. The system of sample description is explained by Fig. 4.

Fig. 4 X-ray diffraction profiles of extruded materials. (a) Al05Fe_500, (b) Al05FeC60_500, (c) Al05FeFul_500, (d) Al05FeGra_500, (e) Al05FeC60_400, (f) Al20Fe_400, (g) Al20FeC60_400. Samples are described by three items. "Al05Fe" and "Al20Fe" present iron concentration (0.5 and 2.0 mass%) in matrix. Admixtures are indicated by "C60" (refined C60), "Ful" (fullerene composed of about 85% C60 and 15% C70), "Gra" (graphite), and "_" (no admixture). "400" and "500" stand for hot press temperature (°C).

3. 結 果

混合中16 h後に、粉末粒子は最も微細となる (Fig. 2)。X線回折によると、8 hの混合によって結晶としてのC60およびグラファイトはほぼ消滅する (Fig. 3)。Al₄C₃化合物の回折ピークは、混合後には検出されないが、押出し後にはAl-0.5Fe基の精製C60、粗製C60、グラファイトの3種類で認められる (Fig. 4)。Al-2.0Fe基合金では検出されない。これらのAl-Fe合金にはAl₃Feは含まれると考えられるが、Al-2.0Fe基合金の方に、より強い回折ピークが認められる (Fig. 4)。TEMでは、C60 (200 nm~400 nm) とAl₄C₃の微細結晶 (~20 nm) が共に観察される (Fig. 5)。

押出材の硬さを Fig. 6 に、公称応力-公称歪み曲線の例を

(a)

(b)

(c)

Fig. 5 Structures in extruded Al0.5FeC60_400.

(a) represents matrix grain size, the particle in the center of (b) is C60 and the arrow indicates an Al₄C₃ particle, which is enlarged in (c).

Fig. 6 Hardness (N/mm²) of extruded materials. The names of samples (a) to (g) are the same as Fig. 4.

Fig. 7 Stress strain curves of extruded materials.

Table 1 Tensile properties of extruded materials

Material	Tensile Stregnth (MN/m ²)	Elongation (%)
Al0.5Fe_	121	44
Al0.5FeC60	168	5.4
Al0.5FeFul	163	5.4
Al0.5FeGra	122	4.4

Fig. 7 に、引張強さと伸びを Table 1 に示す。Al-0.5Fe 合金では延性が高いのに対応して、破面に大きく深いディンプルが観察されるが、C60またはグラファイトを添加した合金では延性は低くディンプルは浅く小さい (Fig. 8)。

4. 考 察

4.1 微細粒組織硬化

アルミニウム合金の耐力を Y (MN/m²) として、 d を結晶粒径 (μm) として Hall-Petch の式で整理すると、 d が 1 から 0.5 になると $\Delta Y = 80$, d が 1 から 0.25 になると $\Delta Y = 192$ 程度の耐力の上昇が起こることが知られている⁵⁾。本実験の試料は $d = 1 \sim 0.5$ の結晶粒が 80 体積%, $d = 0.5 \sim 0.25$ のものが 20 体積%である (Fig. 5(a)) として、 $d = 1 \sim 0.5$ のときの ΔY を 40 ($= 80/2$), $d = 0.5 \sim 0.25$ のときの ΔY を 136 ($= (80 + 192)/2$) とすると、 ΔY の体積平均は 59 ($= 40 \times 0.8 + 136 \times 0.2$) となる。すなわち、本実験において、組織が微細であることによる強度の上昇は、耐力として 60 MN/m² 程度と見積もられる。

4.2 空穴 (bubble) による弾性率硬化

C60結晶粒あるいはC60結晶粒の集合体粒子を剛性率 0 の空穴とみなして、転位の弾性エネルギーの弾性率による変化に基づく硬化理論を⁶⁾を適用すると、

$$\tau/\mu = (b/r)f^{1/2}k_s^{3/2}/(2\pi\omega_qk_s)^{1/2} \quad (1)$$

となる。 τ は降伏応力に相当する剪断応力、 μ はマトリックスの剛性率 ($= 26 \text{ GN/m}^2$), b はバーガースベクトルの大きさ ($= 0.28 \text{ nm}$) である。 r は球形の空穴の半径、 f は体積分率である。 $k_s\mu b^2$ は転位の線エネルギーを表すパラメータであり、ここでは $k_s = 1/2$ とする。 ω_q は r の分布に関連するステレオロジー上のパラメータであり、ここでは $\omega_q = 2/3$ (デ

(a)

(b)

(c)

Fig. 8 Fracture surfaces of extruded and tensile tested materials. (a) Al05Fe_500, (b) Al05FeC60_500, and (c) Al05FeGra_500.

ルタ関数分布) とする。

$k_{sh} = \{\pi^2/12 + \text{Log}(r/R_i)\}/(2\pi)$ は転位の芯エネルギーに関連するパラメータであり、 R_i はその外側では転位のエネルギーを弾性論的に計算できるとしたときの転位芯の半径である。式(1)による計算例を Fig. 9 に示す。

C60 結晶粒子の r は 100~200 nm ($r/b=350\sim700$) である (Fig. 5(b)) から、 $f=0.05$ としても、弾性率硬化による強度の上昇は、耐力 (剪断応力) として 10 MN/m² 程度以下と見積もられる。

4.3 Orowan 硬化

Nembach⁷⁾ はいわゆる Orowan 硬化を以下のように表している。

Fig. 9 Calculated proof stresses by theories for bubble⁶⁾ (equation (1)) and Orowan mechanisms⁷⁾ (equation (2)). τ : shear stress corresponding to proof stress, r and f : radius and volume fraction of particle, b : strength of Burgers vector, R_i : inner cut radius of dislocation core. Δ : Bubble $f=0.032$ $R_i/b=1$, ∇ : Bubble $f=0.032$ $R_i/b=2$. The Orowan mechanism is shown for $R_i/b=1$.

$$\frac{\tau}{Y\mu} = \left(\frac{b}{r}\right) \left(\frac{K_{Eg}}{\mu}\right) \left(\frac{2}{\omega_r}\right) \left\{ \text{Log} \left(\frac{r\omega_r}{R_i} \right) \times \frac{4\omega_r}{\omega_r + 2\omega_r} \right\}^{3/2} \left\{ \text{Log} \left(\frac{r\omega_r}{R_i} \right) \right\}^{1/2} \quad (2)$$

$\omega_r = (2\pi\omega_q/f)^{1/2} - 2\omega_r$. この式における Y は粒子の場所的分布に関する、 ω_r は粒子の平均半径と断面上に現れる粒子の半径の平均との関係に関するステレオロジー上のパラメータであり、ここでは $Y=0.9$ (不規則分布)、 $\omega_r=\pi/4$ (r のデルタ関数分布と粒子の場所的不規則分布に対応) とする。 K_{Eg} は転位の線エネルギーに関連するパラメータであり、ここでは $K_{Eg} = (\mu/4\pi)/(1-\nu)^{1/2}$ とする (ν はポアソン比=0.33)。式(2)による計算例も Fig. 9 に示す ($R_i/b=1$ と $R_i/b=2$ に対応する τ の比は Bubble の場合と同程度である)。

添加した C60 が個々の分子の状態で分散したとすると、 $r/b=1.26$, $f=0.013$ (C60 一個の体積は 0.187×10^{-18} mm³, C60 の 0.84 g は $0.84/(12.01 \times 60) \times 6 \times 10^{23}$ 個の分子に相当) であるから、耐力 (剪断応力) は 100 ($R_i/b=2$) ~ 300 ($R_i/b=1$) MN/m² 程度となることになる。

添加した C60 がすべて Al_4C_3 になったとすると (Al 26 g + C60 0.84 g $\rightarrow$ Al 23.4 g (8.7×10^3 mm³) + Al_4C_3 3.35 g (1.41×10^3 mm³)) $f=0.14$ となる。 Al_4C_3 の直径を 20 nm とする (Fig. 5(c)) と、 $r/b=35$ であり、耐力 (剪断応力) は 200 MN/m² 程度となる。

組織観察 (Fig. 4 および Fig. 5) によると添加した C60 は結晶粒子または Al_4C_3 化合物粒子として存在して、孤立した分子として存在するものはごくわずかであると推定されるから、C60 の添加による強度の上昇 (Fig. 6 および Fig. 7) の主たる原因は Al_4C_3 の生成によるものと考えらるべきである。グラファイト添加による強度上昇が C60 添加の場合よりも小さいのも、グラファイト粒子の方が混合中に微細化が進行しにくく Al_4C_3 も生成しにくかったためであると考えれば説明できる。マトリックスの硬さは Al-2.0Fe 合金の方が Al-0.5Fe 合

金よりも高い (Fig. 1 および Fig. 6) が, C60 を添加したときの硬さは逆である (Fig. 6)。これも, Al-2.0Fe 合金の方が Al_4C_3 を生成しにくい (Fig. 4) ことに対応している。Al-2.0Fe 合金の方が Al_4C_3 を生成しにくい理由はわからない。

なお, 400°C でプレスした合金を 400°C で押出したとき, Al-0.5Fe 基合金では押出しができたが, Al-2.0Fe 基合金では表面に割れが入ってしまっていて良好な押出材が得られなかった。これは Al-2.0Fe 合金が軟化しにくい (Fig. 1) ことによると考えられる。Al-2.0Fe 基合金においても, プレス温度 (および押出温度) を高めれば, 良好な押出材が得られると考えられるが, 本研究では試みていない。

梅本ら⁸⁾は, 高濃度 (モル比 0.003) の C60 をアルミニウムに添加して 100 h 混合, 300°C と 500°C でプラズマ焼結して, HV として約 190, 280 を得た。X 線回折では, 500°C 焼結材では Al_4C_3 が検出されたが, 300°C 焼結材では検出されないと報告している。彼らは硬さの単位を示していないが, kgf/mm^2 に基づくとすると, これらの値は非常に高い。著者らの研究では, アルミニウムとカーボンナノチューブの複合材料⁹⁾を含めてこのような高硬度は得られていない。この違いの原因が C60 の濃度, 混合方法・時間, 焼結法のどれにあるのかは不明である。C60 の分解によって種々の炭素高分子が生成する^{8), 10), 11)}ので, 分解生成物の違いに関連している可能性がある。C60 とグラファイトの添加を比較すると, C60 の添加の方が硬度が高いという結果は, 梅本ら⁸⁾の研究と本研究とで定性的には一致している。

5. 結 言

体積率で 5% の C60 またはグラファイトを添加した Al-0.5%Fe 合金を機械的混合と押出しによって作製して, 室温で引張試験を行った。

C60 の添加では, 引張強さは $120 \text{ MN}/\text{m}^2$ から $170 \text{ MN}/\text{m}^2$ に上昇するが, 伸びは 44% から 5% に低下する。グラファイトの添加では, 引張強さはほとんど変わらずに, 伸びが 4% に低下する。

C60 の添加による強度の上昇の主たる原因は, C60 の分解によって生成した Al_4C_3 粒子のもたらした分散硬化であると考えられる。

本研究は軽金属学会の助成金を受けて行われた。ここに感謝します。

参 考 文 献

- 1) R. S. Roff and A. L. Roff: *Nature*, **350** (1991), 663.
- 2) 加藤健夫, 末永和知, 高山敬行, 伊藤邦夫, 石田洋一: 日本金属学会誌, **57** (1993), 1101.
- 3) 末永和知, 田中全人, 加藤健夫, 高山敬行, 伊藤邦夫, 石田洋一: 日本金属学会誌, **57** (1993), 1103.
- 4) 加藤健夫: 東京大学工学系研究科修士論文 (1994).
- 5) 吉田英雄: 第 2 回スーパーメタルシンポジウム講演集, (1999), 21.
- 6) Eckhard Nembach: *Particle Strengthening of Metals and Alloys*, John Wiley & Sons, Inc., (1997), 155 および R. W. Weeks, S. R. Pati, M. F. Ashby and P. Barrand: *Acta Metall.*, **17** (1969), 1403.
- 7) Eckhard Nembach: *Particle Strengthening of Metals and Alloys*, John Wiley & Sons, Inc., (1997), 242.
- 8) M. Umemoto, Z. G. Liu, K. Masuyama and K. Tsuchiya: *Mat. Sci. Forum*, **312-314** (1999), 93.
- 9) T. Kuzumaki, K. Miyazawa, K. Ito: *Proc. 6th Int. Conf. On Aluminum Alloys*, (1998), 1861.
- 10) K. Miyazawa, K. Suzuki and K. Ito: *Trans Mater. Res. Soc. Japn*, **24** (1999), 121.
- 11) K. Miyazawa, J. Yano, Y. Kawazoe, T. Kuzumaki, I. Honma, M. Akaishi and K. Ito: *Proc. of Inter. Conf. on Solid-Solid Phase Transformations '99 (JIMIC-3)*, (1999), 1437.