β -窒化けい素ウィスカ強化7075アルミニウム合金 複合材料の界面組織

徳勢 允宏*・松原 徹*
菅沼 克昭**・中林 一朗***

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 51, No. 1 (2001), pp. 51-55

Interfacial structure of β -silicon nitride whisker reinforced 7075 aluminum alloy composite

Masahiro TOKUSE*, Toru MATUBARA*
Katsuaki SUGANUMA** and Ichiro NAKABAYASHI***

The interfacial structure of β -Si₃N₄ whisker reinforced 7075 aluminum alloy composite was examined using a high-resolution transmission electron microscope. As-cast and T6 materials have almost the same surface structures, and (100) facet of each whisker was considered to be covered with a continuous layer of M-Si-Al-O-N (M: Mg, Zn) with a lattice plane spacing of approximately 0.26 nm. This layer is considered to prevent the reaction between whiskers and aluminum. In contrast, (110) whisker facets without such layers react in a different manner from (100) facets. A MgZn₂ phase or its solid solution containing aluminum was identified on the whisker surface of the as-cast material as a precipitate phase. Heat treatment was performed at temperatures of 823 K, 933 K, and 1073 K to confirm the reaction between whiskers and 7075 aluminum. With the formation of the liquid phase of 7075 aluminum, the reaction progressed rapidly and AlN particles were produced on the surfaces of the whiskers with the heat treatment at 1073 K.

(Received June 2, 2000)

Keywords: β -Si₃N₄ whiskers, 7075 aluminum alloy, composite, interfacial structure M-Si-Al-O-N, MgZn₂, AlN

1. 緒 言

セラミックウィスカ強化アルミニウム合金複合材料は、軽量、高温下で高強度・高剛性、高耐摩耗性等の優れた性質をもち、構造材料として実用化が期待されている。ウィスカ強化アルミニウム合金複合材料は種々の方法で製造されるが、実用的な側面からニヤネットシェイプ成形が重要な課題であり、その方法として高圧鋳造法あるいは超塑性加工などの研究が行われている^{1)~6)}。なかでも高圧鋳造法は、目的の複合部材を直接製造できるという特徴をもち、工業的に優位性をもつ方法である。炭化けい素、 α -あるいは β -窒化けい素、チタン酸カリウム、ほう酸アルミニウムなどのウィスカが主に研究されている^{7)~10)}。著者らは、高圧鋳造法により製造した β -窒化けい素ウィスカ強化7075合金複合材料が優れた機械的特性をもつことを報告した¹¹⁾。一方、複合材料の機械的特性には強化材であるウィスカとアルミニウムマトリックスの界面組織が、大きな影響を与えることが知られてい

る。 β -窒化けい素ウィスカ強化アルミニウム合金複合材料の界面組織について、6061アルミニウム合金^{6),12)}、7064アルミニウム合金¹³⁾、Al-Cu合金あるいはAl-Cu-Mg合金¹⁴⁾をマトリックスとする複合材料について報告されているが、7075アルミニウム合金についての報告はない。今回は β -窒化けい素ウィスカ強化7075アルミニウム合金複合材料の界面組織について高分解能透過型電子顕微鏡を用いて観察を行った結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 アルミニウム合金複合材料の作製

イミド分解法により β -窒化けい素ウィスカ同士の一部が結合し、これらウィスカがランダム方向に成長したウィスカ体積含有率が13%のブロック状 β -窒化けい素ウィスカプリフォームを直接作製した¹¹⁾。このプリフォームと市販の7075合金を使用して、高圧鋳造法により複合材料を作製した。鋳造は、小型縦型スクイズ装置（型締め力2.45 MN）を使用し

* (株)ユービーイー科学分析センター（〒755-8633 山口県宇部市大字小串1978-5）。UBE Scientific Analysis Laboratory, Inc. (1978-5 Kogushi, Ube-shi, Yamaguchi 755-8633).

** 大阪大学産業科学研究所（〒567-0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘8-1）。ISIR, Osaka University (Mihogaoka 8-1, Ibaraki-shi, Osaka 567-0047).

*** 徳島大学工学部（〒770-8506 徳島県徳島市南常三島町2-1）。Faculty of Engineering, University of Tokushima (2-1, Minamijyousanji-ma, Tokushima-shi, Tokushima 770-8506).

Fig. 1 TEM images of the interface between β - Si_3N_4 whisker and the matrix in the as-cast composite. (a): low magnification, (b): high magnification of the point indicated with an arrow in (a).

て金型予熱温度423 K, 7075合金の溶湯温度1023 K, プリフォーム予熱温度873 K, 0.5 h の条件で, 100 MPa の鋳造圧力により行った。T6 処理は, 溶体化を738 K で7 h, 次に時効処理を393 K で12 h の条件で行った。ウィスカとマトリックス界面反応の促進のためマトリックスに部分的に液相が存在する¹⁵⁾823 K あるいはマトリックスが完全に熔融する933 K で各々2時間処理した複合材料および, さらに高温の1073 K で1 h 処理した複合材料を調製した。これら複合材料は, 熱処理後室温に取出し, 放冷したものを観察用試料とした。

2.2 界面構造組織観察

高圧鋳造法により製造した複合材料を切断後, 超音波加工, 研磨, さらにディンプリングし, アルゴンイオンミリングにより TEM 観察試料を作製した。日本電子製 JEM-2010F 型電界放射型透過電子顕微鏡を使用し, 加速電圧200 kV により断面 TEM 観察, 制限視野回折像 (SAD), および極微電子回折像 (NBD) 観察を行った。またノーラン製 UTW 型半導体検出器によりエネルギー分散型 X 線分光測定 (EDS) を行った。なお, 制限視野回折および極微電子回折における分析領域はそれぞれ約 $\phi 65$ nm, 約 $\phi 2$ nm である。EDS の分析領域は約 $\phi 2$ nm である。

3. 結果と考察

Fig. 1(a) に as-cast 材の β -窒化けい素ウィスカを断面方向に切断した TEM 写真を, Fig. 1(b) には Fig. 1(a) の矢印部分の拡大写真を示す。 β -窒化けい素ウィスカは c 軸方向に成長した六角柱状の形状で, 側面は基本的に6個の{100}面で形成されているが角の部分には微小な{110}面が確認される。

Fig. 2 Nano-beam electron diffraction (NBD) patterns and EDS profiles of point (1) and point (2) in Fig. 1(b).

アルミニウムマトリックスとウィスカの間に大きな反応は認められず, 所々に小さな晶出物が確認された。ウィスカの周辺部は鋳造前には約2 nm の連続した非晶質層 (主に Si-O からなる) で覆われている⁶⁾が, 鋳造後のウィスカの(100)面上には大部分が連続した鋳造前とほぼ同じ厚さの格子縞が観察される。Mg あるいは Mg と Si を含む合金が, 金属粒子表面の非晶質酸化膜の結晶化促進元素として効果があることが知られており¹⁶⁾, 7075 合金には Mg と Si を含むことから, 高温高圧の7075合金溶湯と窒化けい素ウィスカ表面の薄い非晶質層が反応して, 表面に結晶相を形成したものと考えられる。しかし, ウィスカの(110)面では格子縞が観察されず少し凸凹のある表面が認められ, アルミニウムマトリックスとの間に矢印で示す非晶質層の存在が確認された。これは, すでに6061合金で報告した結果⁶⁾と同じであり, ウィスカの{100}面と{110}面ではアルミニウム溶湯に対する反応性が異なることが推察される。TEM 写真の1, 2の各点の NBD および EDS スペクトルを Fig. 2(1)および(2)に示す。結晶相(1)の EDS スペクトルからは Al, Mg, Zn, Si が確認され, アルミニウムマトリックスに比べ Mg, Zn, Si を多く含む組成であることがわかる。この結晶相の電子回折像から求

Fig. 3 TEM images of the interface between β - Si_3N_4 whisker and the matrix in the T6 treated composite. (a): low magnification, (b): high magnification of the point indicated with an arrow in (a).

めた格子間隔は $d=0.26 \text{ nm}$ であり AlN の $d=0.266 \text{ nm}$ に近い値となったが、Mg などの金属のほか酸素、窒素が検出されることから格子間隔約 $d=0.26 \text{ nm}$ をもつ M-Si-Al-O-N (M: Mg, Zn) であると推定される。一方、Fig. 1(2)の相は NBD および EDS の結果、7075合金の安定相 (η) としてよく知られている MgZn_2 (hcp, $a=0.518 \text{ nm}$, $c=0.852 \text{ nm}$) の $[001]$ 入射として指数付けできた。また EDS の結果から Mg も認められるが、それ以上にウィスカには存在しない元素である Al, Zn が強く観察されていることから、 MgZn_2 あるいは MgZn_2 - MgAlCu 系の固溶体¹⁷⁾が熔融マトリックスから晶出したものと考えられる。 MgZn_2 は 7N01合金の拡散接合界面における形成相として確認されている¹⁸⁾。

T6 処理した試料のウィスカ断面 TEM 写真を Fig. 3(a) に、(110)面を含む矢印部分の拡大写真を Fig. 3(b)に示す。ウィスカ周辺部は as-cast 材とほとんど変わらないことがわかる。ウィスカの(100)面上に as-cast 材と同じように大部分が連続した格子縞が観察される。鋳造前ウィスカの最表面の非晶質層と as-cast 材および T6 材のウィスカ最表面の結晶層はほぼ同じ厚みである。また鋳造あるいは T6 処理によりウィスカが 7075合金により侵食されていないことから、as-cast 材および T6 材のウィスカ{100}面/マトリックス界面はほとんど変わらない組織であると思われた。しかし、アルミニウム合金との反応性の低いウィスカ{110}面は、T6 処理時の長時間加熱により侵食反応が進行し、反応相 (Fig. 3(b) 1) の形成により凸凹が大きくなっている。Fig. 4 に示す EDS の結果は、Fig. 3(b)1 の結晶相に Fig. 1(1)の結晶相と同じように Al, Mg, Zn, Si および酸素、窒素が存在すること

Fig. 4 NBD patterns and EDS profile of point (1) in Fig. 3(b).

を示した。このことは、ウィスカ{100}面とウィスカ{110}面のアルミニウムマトリックスの界面付近には、Al, Mg, Zn, Si あるいは酸素、窒素がもともと同じように存在していることを示しているものと考えられる。すなわち、T6 処理時の長時間加熱によりウィスカ{110}面では侵食反応が進行したが、ウィスカ{100}面では結晶化推進元素である Mg あるいは酸素が M-Si-Al-O-N の形成にすでに消費されていること、また結晶相が反応防止層となってアルミニウムマトリックスとの反応を防止することにより侵食反応が起こりにくくなったものと考えられる。同様のことは、Lee ら¹³⁾により β -窒化けい素ウィスカの表面に生成した β - Mg_2SiO_4 を長時間加熱保持しても反応に関与できる酸素が存在しないためウィスカ内部に侵食が成長しないことが報告されている。

β -窒化けい素ウィスカと種々のアルミニウム合金複合材料の、TEM による界面組織の観察結果がいくつか報告されている。Ning ら¹²⁾は 6061合金における反応相が MgAl_2O_4 あるいは MgO であると報告している。また、本研究と同じ 7000系の 7064合金における反応析出相を Lee ら¹³⁾は β - Mg_2SiO_4 であると報告している。このようにいずれも添加元素に Mg を含む系では Mg に関与した反応相が確認されている。著者らは β -窒化けい素ウィスカ/6061合金の反応生成物として、すでに AlN を報告した⁶⁾。本研究の 7075合金では、 AlN あるいは M-Si-Al-O-N ならびに MgZn_2 が反応物あるいは晶出相として確認されたが、 MgAl_2O_4 あるいは MgO は認められなかった。本研究における反応析出物あるいは晶出相が、Lee らの析出相と異なる原因は次のように考えられる。Lee らは粉末の 7064合金を用い、873 K, 390 MPa, 20 min のホットプレス条件によりアルミニウム合金複合材料を調製している。一般にアルミニウム合金粉末表面には金属の酸化物が存在する。ホットプレスによる複合材料調製時の酸素量が高圧鋳造法に比べ多いことが予想され、高温で多くの酸素が存在する状況で複合化することにより、7064合金とウィスカとの反応が起こり Mg_2SiO_4 が生成したものと推測される。一方、高圧鋳造法では、酸素の影響を極力受けないで界面形成が可能である⁶⁾。このため、酸化物を形成せずに界面反応が生じたものと考えられる。

Fig. 5 TEM images of β - Si_3N_4 whisker in composites. Heat-treated at (a) 823 K, (b) 933 K and (c) 1073 K.

823 K, 933 K および 1073 K で処理した複合材のウィスカ断面の TEM 写真を Fig. 5(a), (b) および (c) に示した。アルミニウムマトリックスに約 15% 液相が存在する 823 K¹⁵⁾での処理によりウィスカは六角形の形状を保持しているが、ウィスカの反応性が低い{110}面から内部に向かって反応がスパイク状に起こっていることがわかる。さらにマトリックスが完全に熔融する 933 K ではウィスカの形状が丸くなり、激しく反応が進行していることがわかる。1073 K では大きな反応粒子の生成 (矢印) が認められる。このようにマトリックス金属中に液相が生成されるとウィスカとの反応は急激に増すことから、マトリックス金属の液相生成を十分考慮した熱処理を考慮する必要がある。Fig. 6 に Fig. 5(a) の矢印部の拡大写真を、また Fig. 7 に Fig. 6 の (1), (2) および (3) の NBD および EDS の結果を示す。823 K の熱処理により得られたウィスカ表面の (3) は、EDS の結果から 7075 合金とほぼ同じ組成を示し NBD から β -窒化けい素ウィスカ表面から [111] 方向に成長した 7075 合金に近い組成をもつアルミニウム固溶体相と考えられた。なお、ウィスカ表面の (2) も NBD および EDS の結果から (3) とほぼ同じ組成、構造であることがわかった。ウィスカとこの固溶体相の間に存在する層 (1) は、面欠陥をもつ β -窒化けい素と思われるが、EDS の結果から Al が多く存在することから β -窒化けい素と同じ結晶構造をもち、Al が固溶した SiAlN のような相と考えられた。933 K でもまったく同じ生成物がウィスカ表面に確認

Fig. 6 Enlarged image of the point indicated with an arrow in Fig. 5(a).

Fig. 7 NBD patterns and EDS profiles of point (1), (2) and (3) in Fig. 6.

された。ここでアルミニウム固溶体がウィスカ表面にできていながら、なぜ残りの液相が凝固時にこの表面に連続して成長していないか疑問となるが、その理由については本研究の範囲では明らかにならなかった。Fig. 8 に Fig. 5(c) 1073 K で確認された反応析出相 (矢印部分) の SAD および EDS (この分析領域約 $\phi 10 \text{ nm}$) 結果を示した。この結果から、この条件では 6061 合金の 1073 K 熱処理と同様に AlN が形成されることがわかった。

4. 結 言

高圧鋳造法により調製された β -窒化けい素ウィスカ強化

Fig. 8 Selected area diffraction (SAD) pattern and EDS profile of the point indicated with an arrow in Fig. 5(c).

7075アルミニウム合金複合材料の界面組織をTEM観察した結果、以下のことが明らかとなった。

(1) 鋳造前のウィスカ表面は連続した約2 nmの非晶質層で覆われているが、as-cast材のウィスカ表面は、ほぼ連続した鋳造前と同じ厚さの格子縞により覆われていた。この格子縞は約 $d=0.26$ nmの値をもつM-Si-Al-O-N (M: Mg, Zn)であると推定された。この結晶相はウィスカ(100)面には認められるが、(110)面では生成しなかった。

(2) as-cast材のウィスカ表面には、 $MgZn_2$ あるいは $MgZn_2$ - $MgAlCu$ 系の固溶体であると考えられる晶出相が観察された。

(3) T6材の界面組織はas-cast材とほぼ同じであった。ただし、(110)面で反応が進み反応生成相が認められた。また、ウィスカの(100)面に生成したM (Mg, Zn)-Si-Al-O-NはウィスカとマトリックスAlの反応を防止する作用をもつと推測された。

(4) アルミニウムマトリックスの液相の生成によりウィスカは急激に反応が進行し、激しい侵食を受けた。1073 Kで

はウィスカ表面へのAlN粒子の生成が確認された。

参考文献

- 1) T. G. Nieh, C. A. Henshall and J. Wadsworth: Scripta Metall. Mat., **18** (1984), 1405.
- 2) Suk-Won Lim and Y. Nishida: Scripta Metall. Mat., **31** (1995), 1911.
- 3) T. Imai, M. Mabuchi, Y. Tozawa and M. Yamada: J. Mater. Sci. Lett., **9** (1990), 255.
- 4) 松原弘美, 西田義則, 白柳 格, 山田 守: 軽金属, **39** (1989), 338.
- 5) 栃木 聡, 今井恒道, 愛 恭輔: 日本金属学会誌, **61** (1997), 1147.
- 6) 菅沼克昭, 佐々木元, 藤田輝昭, 徳勢允宏: 日本金属学会誌, **55** (1991), 1358.
- 7) K. Ohori, H. Watanabe and Y. Takeuchi: Mater. Sci. Technol., **3** (1987), 40.
- 8) T. G. Nieh and R. F. Karlak: J. Mater. Sci. Lett. **2** (1983), 119.
- 9) 西田義則, 今井恒美, 山田 守, 松原弘美, 白柳 格: 軽金属, **38** (1988), 515.
- 10) 菅沼克昭, 佐々木元, 藤田輝昭, 鈴木信幸: 軽金属, **41** (1991), 297.
- 11) 徳勢允宏, 内田 浩, 松永賢二, 和久芳春: 軽金属, **49** (1999), 77.
- 12) X. G. Ning, J. Pan, K. Y. Hu, H. Q. Ye and H. Fukunaga: J. Mater. Sci. Lett., **11** (1992), 558.
- 13) B.-T. Lee, K. Higashi and K. Hiraga: J. Mater. Sci. Lett., **16** (1997), 206.
- 14) H.-G. Jeong, K. Hiraga, M. Mabuchi and K. Higashi: Acta Mater., **46** (1998), 6009.
- 15) L. Backerud, E. Krol and J. Tamminen: "Solidification Characteristics of Aluminium Alloys Vol. 1: Wrought Alloys" (Tangen Trykk A/S: 1986), p. 144.
- 16) X. G. Ning, T. Okamoto, Y. Miyamoto, A. Koreeda, K. Suganuma and S. Ghoda: J. Mater. Sci., **26** (1991), 2050.
- 17) J. A. Wert: Scripta Metall., **15** (1981), 445.
- 18) 小谷啓子, 池内建二, 松田福久: 溶接学会論文集, **14** (1996), 389.