研究論文

球状アルミナ粒子で強化した6061アルミニウム合金
複合材料の機械的性質と組織王 経濤*・古川 稔**・堀田 善治***
根本 實***・Y. MA****・T. G. LANGDON****Mechanical properties and microstructure of 6061 aluminum alloy
matrix composite reinforced with alumina microspheresJingtao WANG*, Minoru FURUKAWA**, Zenji HORITA***
Minoru NEMOTO***, Yan MA**** and Terence G. LANGDON****

Experiments were conducted on a composite material (Comral-85) fabricated by ingot metallurgy. The composite consisted of a 6061 aluminum alloy matrix and a reinforcement of 20 vol% Al_2O_3 -based microspheres having an average diameter of 20 μm . The age hardening behavior, temperature dependence of the yield stress and the creep behavior of the composite after extrusion were investigated and compared with those of 6061 aluminum alloy. In the as-quenched state, the yield stress of the composite is 40~85 MPa higher than that of the 6061 alloy. This difference is attributed to the high density of dislocations within the matrix which are introduced by the difference in thermal expansion coefficients between the matrix and the reinforcement. The difference in yield stress between the composite and the 6061 alloy decreases with aging time and the age hardening curves for both materials have a similar trend. At room temperature, the strain hardening rate of the composite is higher than that of the 6061 alloy, probably because the distribution of reinforcement enhances the dislocation density during deformation. Both the yield stress and the strain hardening rate of the T6-treated composite decrease as the testing temperature increases, and the rate of decrease is faster in the composite than in the 6061 alloy. Under creep conditions, the stress exponents of the T6-treated composite vary from 8.3 at 473 K to 4.8 at 623 K. These exponents are larger than those of the 6061 matrix alloy.

Keywords: microsphere reinforced composite, yield stress, temperature dependence, strain hardening rate, creep behavior

(Received September 8, 1993)

1. 緒 言

金属基複合材料は、連続繊維強化型に限らず不連続繊維強化型においても高い強度特性を示すことが1960年代に明らかにされて以来、自動車、宇宙・航空材料としての本格的な実用化をめざして数多くの研究がなされてきた¹⁾。なかでも、アルミニウム基の複合材料は比強度、比剛性などが重要視される用途に対して有望な材料として注目されている^{2), 3)}。これらに用いられる強化材としては、炭素、SiC、 Al_2O_3 、ほう素などの長繊維、あるいはSiC、 Si_3N_4 などのウィスカ、さらに各種のセラミッ

クスの微粉末などが考えられている⁴⁾。そのなかで、粒子を分散させたアルミニウム合金は、耐摩耗性や吸振性等に関してウィスカ添加合金に近い効果が得られている、性能が等方的である、複雑形状のものが従来の鋳造法と加工法により作れるため安価であるなどの利点がある¹⁾。

これらの作製には、主に粉末冶金法と鋳造法が用いられるが、製造コスト的には鋳造法が有利である。また、高強度を得るために、マトリックス合金としては時効硬化性をもつ2000, 6000, 7000番台の合金が用いられる。

最近、鋳造法によりアルミナを主成分とした平均直径

* 九州大学工学部〔現在：西安冶金建筑学院（西安市，中国）〕。Faculty of Engineering, Kyushu University [Present: Department of Metallurgy, Xian Institute of Metallurgy and Construction Engineering (Xian, China)].

** 福岡教育大学（宗像市）。Department of Technology, Fukuoka University of Education (Munakata-shi, Fukuoka)

*** 九州大学工学部（福岡市）。Faculty of Engineering, Kyushu University (Fukuoka-shi, Fukuoka).

**** Departments of Materials Science and Mechanical Engineering, University of Southern California (Los Angeles, USA).

Table 1 Chemical composition of specimens (mass%)

	Mg	Si	Cu	Fe	Ti	Mn	Cr
Composite A	0.90	0.68	0.27	0.22	0.11	—	—
Composite B	0.66	0.60	0.12	0.23	0.088	0.09	0.05
6061 A alloy	0.80	0.76	0.16	0.22	0.009	0.12	0.07
6061 B alloy	0.82	0.58	0.26	0.14	0.011	0.10	0.11
6061 C alloy	1.00	0.71	0.30	0.32	0.03	0.11	0.14
6061 D alloy	0.98	0.56	0.34	0.15	0.03	0.07	—

20 μm の球状粒子を20 vol%含む6061アルミニウム合金が開発され、低コストでしかも高疲労強度と高弾性率を示すことから注目を集めている^{5),6)}。しかし、本複合材料の時効硬化性については、マトリックス合金より時効が促進され、ピーク硬さ値が上昇するという簡単な硬さ測定結果⁷⁾はあるものの、塑性変形挙動や組織変化については明らかにされていない。また、高温強度についてはクリープ特性の報告が一例あるのみである⁸⁾。

本研究では、この複合材料の時効特性、室温から高温(723 K)までの降伏応力の温度依存性およびクリープ特性をマトリックス合金と比較・検討した。

2. 実験方法

本実験に用いた複合材料は、オーストラリアの Comalco Research Center で開発・製造された Comral-85 である。35 kg の溶融6061アルミニウム合金に、コランダム ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) を主体としてムライト ($3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-2SiO}_2$) を含む微細粒子 (Micral-20) を予熱後添加し、攪拌・鋳込みにより直径127 mm、長さ300 mm のビレットとした。添加粒子の平均直径は20 μm 、体積率は20%である。ビレットを2つに縦割りした後、733 K で7~20 m/min の速度で押出加工し直径19 mm のロッド状とした⁹⁾。本実験では、比較材としてマトリックス組成に相当する市販の6061合金を用いた。**Table 1** には、本実験に用いた試料の化学分析値を示す。一つのバッチから入手できた材料がわずかずであったので、2種類の複合材料と4種類の6061合金として区別して示した。用いた材料中の主要成分であるマグネシウム (Mg) とけい素 (Si) の組成値は各試料においてかなりのばらつきがあるが、複合材料 B の Mg の値を除いて6061合金の基準組成である Mg : 0.8~1.2%, Si : 0.4~0.8% の範囲内にある。

これらの試料から、圧縮試験片として3 mm×3 mm×5 mm、クリープ試験片として直径3.2 mm、ゲージ長25.4 mm のダンベル状に切出した後、803 K で5.4 ks 溶体化処理後氷水焼入れし、448 K で時効処理を行った。これらの熱処理にあたっては、試料をアルゴンガスと

Fig. 1 SEM micrograph showing ceramic microspheres.

もにバイレックスガラス管中に封入して行った。時効後、約3%塑性ひずみまでの圧縮試験によって降伏応力を測定した。T6 処理 (448 K において28.8 ks 時効) した試料について、室温から723 K の温度範囲において降伏応力の温度依存性を求めた。また、同じく T6 処理した試料について、473 K から673 K の範囲の各温度でクリープ試験を行った。これらの時効後または変形後の試料から、精密切断機により約0.3 mm 厚さの薄板を切出し、20%過塩素酸-80%エチルアルコール電解液を用いてツインジェット法により透過電子顕微鏡用薄膜を作製した。複合材料については電解研磨後、イオンミリングにより薄膜とした。

3. 実験結果および考察

3.1 押出し後の組織

Fig. 1 に、溶湯に添加する前の強化粒子の SEM 組織を示す。粒子はほぼ完全な球状で、表面には多くのファセットがあり、個々の結晶粒が識別できる。**Fig. 2** には、押出し後 T6 処理を施した複合材料 A の縦断面の光学顕微鏡組織を示す。添加粒子は押出材中においてほぼ均一に分布していることがわかる。また、**Fig. 3** は押出し後 T6 処理を施した複合材料 A のマトリックスを電解研磨により溶解して取出した粒子の SEM 像であるが、粒子には **Fig. 1** に見られるようなファセットは認められず、溶融・攪拌中に粒子表面とマトリックスは反応したものと考えられる。複合材料中の球状粒子とマトリックスの界面にはスピネル構造をもつ MgAl_2O_4 と bcc 構造をもつ $\alpha\text{-AlFeSi}$ が形成され、 MgAl_2O_4 の形成はマトリックスの Mg を消費し、一方 $\alpha\text{-AlFeSi}$ の形成は添加粒子とマトリックスから Si を消費することがすでに報告されている^{7),9)} ため、マトリックスの組成は変化している可能性がある。

3.2 時効硬化曲線と析出組織

Fig. 4 に、803 K で5.4 ks 溶体化処理後氷水焼入れし448 K で時効した試料を圧縮試験したときの降伏応力 (0.2%耐力) の時効時間による変化を示す。溶体化処理

Fig. 2 Optical micrograph of composite A aged at 448 K for 28.8 ks after solution heating at 803 K for 5.4 ks and cold water quenching.

Fig. 3 SEM micrograph of composite A.

後氷水焼入れした状態では、複合材料の方が6061合金に比べて40~85 MPa 高い強度を示している。分散粒子の間隔は約30 μm であり、これから予測される Orowan 応力は約 3 MPa しかなく、単純な分散強化では説明できない。

Fig. 5 には、その状態での転位組織を示す。同図(a)に見られる複合材料 B 中の高密度の転位は、Dutta らの報告¹⁰⁾にもあるように、焼入れ過程において添加粒子とマトリックスの熱膨張係数の差 ($\text{Al} : 23 \times 10^{-6}/\text{K}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 : 8 \times 10^{-6}/\text{K}$) により生じたものと考えられる。複合材料 B では、転位は Fig. 5(a) に示すように、左上部分に見られる添加粒子近傍にのみ特に多いということではなく、マトリックス全体にほぼ均一に分布している。一方6061B 合金では、Fig. 5(b) に示すように局所的にランダムな転位配列や小角粒界が見られるが、他の部分の転位密度は低かった。平均の転位密度は複合材料 B では約 $1.5 \times 10^{13} \text{ m}^{-2}$, 6061B 合金では約 $2.4 \times 10^{11} \text{ m}^{-2}$ であった。Dutta らは、 Al_2O_3 強化材を15 vol% 含む6061合金複合材料について、溶体化処理後氷水焼入れ状態で、 $7.8 \times 10^{12} \text{ m}^{-2}$ の転位密度を報告している¹⁰⁾。添加粒子の体積率の違いを考慮すると、本実験の結果と Dutta らの結果はほぼ一致していると考えられる。

本実験での両材料の転位密度の差から、 $\tau_{\text{disl.}} = \alpha \mu b \rho^{1/2}$

Fig. 4 Variation of 0.2% proof stress with aging time. Specimens were solution-treated at 803 K for 5.4 ks, quenched into iced water and aged at 448 K.

Fig. 5 (200) dark field images of composite B (a) and 6061 B alloy (b) after quenching.

の式より求めた転位による強化量は約29 MPa となる。ここで定数 $\alpha = 0.4$, 剛性率 $\mu = 26 \text{ GPa}$, バーガース・ベクトル $b = 0.286 \text{ nm}$, Taylor 因子2.5を用いた。この値より、溶体化処理後氷水焼入れ状態での両者の強度差85 MPa の35%程度が、焼入れ中に導入された転位によるものと考えられる。

Fig. 4 より、複合材料および6061合金はともに448 Kでの時効により降伏応力は高まることがわかる。試料間にかんがりのばらつきはあるものの、約3 ks 時効後には両者の降伏応力の差は縮まる傾向にある。

最大強度を示す時点での析出組織を Fig. 6 に示す。6061合金中の析出過程は、球状 GP ゾーン→針状 GP ゾーン→整合な針状 β'' 相→半整合の棒状 β' 相→板状の平衡 β 相 (Mg_2Si) であることが報告されている¹¹⁾。Fig. 6 においても、 $\langle 100 \rangle$ 方向に平行に微細な β'' 相が針状に析出している。この β'' 析出物のサイズと分布には、複合材料 B と6061B 合金の間に大きな差は認められない。

Fig. 6 (220) dark field images of composite B (a) and 6061 B alloy (b) aged at 448 K for 28.8 ks.

複合材料 B 中には、溶体化処理後氷水焼入れ過程で導入された転位上に核発生したと考えられる、ラス状の析出物が観察される。これらのラス状析出物の強度への寄与は、両者の材料の強度の差から見て小さいものと考えられる。

過時効段階での析出組織を Fig. 7 に示す。Fig. 6 に比べていずれの材料においても析出物は棒状に成長しており、 β' 相であると考えられる。この時効段階でも、複合材料 B には転位上の粗大なラス状析出物が見られる。

Dutta らは、6061 合金に粒状の Al_2O_3 粒子を添加し、鋳造法により作製した複合材料の場合、析出硬化の速度はマトリックス合金より速く、しかもその最高硬さは高くなることを報告している¹⁰⁾。その理由は、複合材料中の高密度の転位上に β'' 相の析出がおり、さらに転位の存在が β'' 相の成長に重要な Mg の拡散を増大させるためであるとしている。本実験と同じ Comral-85 複合材料を用いた実験においても、硬さ測定により、複合材料では時効が促進されると報告している⁷⁾。この理由は、複合材料のマトリックス中の過剰 Si の存在と、焼入れ速度が小さいことによる焼入れ中の析出の進行によると説明されている⁷⁾。しかし本実験においては、異なるバッチから得た複数の試料を用いたため試料間に降伏応力のばらつきがあるものの、時効硬化曲線の最高強度やその時効時間において、複合材料とマトリックス合金との間で大きな差は認められない。また、時効析出の主要成分である Mg と Si の量およびその比率と時効強化量や最高強度に達する時間との間に、系統性も認められない。

Fig. 7 (220) dark field images of composite B (a) and 6061 B alloy (b) aged at 448 K for 108 ks (over-aged).

Fig. 8 Variation of strain hardening rate with 0.2% proof stress.

Fig. 4 において焼入れ後の時効による硬化量は、6061 合金では平均 205 MPa 程度である。一方、複合材料での硬化量は約 155 MPa であり、6061 合金の硬化量の 76% と少ない。これは、複合材料は添加粒子を 20% 含んでいるため、時効中の強度上昇には残り 80% のマトリックスのみの時効硬化が寄与するため、および界面反応により Mg と Si が消費されるためであると考えられる。

3.3 塑性変形挙動

各時効段階の複合材料と 6061 合金を、室温において約 3% 塑性ひずみまで圧縮試験した際の応力-ひずみ曲線から、降伏後 1% 塑性変形点の加工硬化率を読み取り、降伏応力に対してプロットしたものが Fig. 8 である。加工硬化率は両方の材料ともに降伏応力の上昇に伴いはほぼ直線的に低下する傾向を示すが、同一降伏応力で比較すると、加工硬化率は複合材料の方が 6061 合金よりも高い。このことは、複合材料の室温における塑性変形には

Fig. 9 Temperature dependence of 0.2% proof stress.

Fig. 10 Temperature dependence of strain hardening rate.

分散粒子が明らかに影響を及ぼし、変形により導入される転位密度は複合材料の方が高いことを示している。

3.4 強度の温度依存性

Fig. 9に、T6処理後の複合材料Bと6061D合金の降伏応力の温度依存性を示す。降伏応力は両者ともに試験温度の上昇に伴い単調に減少するが、その傾向は前者の方が著しい。室温では、複合材料Bの降伏応力は6061D合金より約40 MPa程度高い値を示しているが、550 K付近ではほぼ同様の降伏応力を示し、723 Kでは逆に6061D合金の方が20 MPa程度高い値を示している。

Fig. 10は、T6処理を施した試料を高温圧縮試験した際の応力-ひずみ曲線から、降伏後1%塑性変形後の加工硬化率を求め、試験温度に対してプロットしたものである。室温では複合材料Bの方が6061D合金より大きな加工硬化率を示すが、400 K以上の試験温度では逆に6061合金の方が大きくなる。650 K以上では両者ともに同様の値を示している。

3.5 クリープ特性

Fig. 11に、複合材料Aと6061C合金を473 Kから673 Kの範囲の各温度において、クリープ試験したときの応力と最小ひずみ速度との関係を示す。図中には、

Fig. 11 Variation of minimum strain rate with stress. Specimens were aged at 448 K for 28.8 ks.

Niehによる6061合金についての結果¹²⁾も合わせて示してある。両材料ともに、これらの試験温度においては、応力と最小ひずみ速度の対数とに間に直線関係があることがわかる。また本実験で調べた応力の範囲では、複合材料Aのクリープ強度の方が6061C合金より高いことがわかる。 $\partial \ln \dot{\epsilon} / \partial \ln \sigma$ で定義される応力指数 (n 値) は、複合材料Aでは試験温度の上昇とともに473 Kでの8.3から623 Kでの4.8まで減少する傾向にある。このことは、添加粒子とマトリックスの熱的なミスマッチが高温になるほど解消されることで説明される⁸⁾。同一試験温度で比較すると、たとえば673 Kでは、 n 値は複合材料Aでは5.2、6061C合金では3.6を示し、複合材料Aの方が高い値を示している。一般に純金属や固溶体合金に分散粒子が含まれる場合、 n 値は増加することが報告されている¹³⁾。本実験では分散粒子の大きさが $20 \mu\text{m}$ と大きいにもかかわらず、粒子添加による n 値の増加が認められる。

変形のひずみ速度がより速い圧縮試験 (ひずみ速度: $3.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) では、試験温度上昇による強度低下傾向は複合材料の方が6061合金より著しい。加工硬化率はFig. 10より400 K以上で、強度はFig. 9より550 K以上で複合材料の方が低い。Fig. 11の673 Kでのクリープ試験による複合材料Aと6061C合金についての応力と最小ひずみ速度との間の直線関係は、より高ひずみ速度まで延長すると、ほぼ $2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ で交わる。つまり、より大きなひずみ速度では、複合材料Aの方が低い応力で変形することになり、Fig. 9の圧縮試験の結果とよく一致する。ひずみ速度の違いにより複合材料と6061合金の高温強度が逆転する現象は、初期転位密度の差による可動転位密度の温度依存とひずみ依存性や回復、試験中

Fig. 12 (200) dark field images of creep tested specimens at 573 K for 187 ks after T6 treatment. (a) composite A deformed 2.8% under a stress of 60 MPa, (b) 6061 C alloy deformed 2% under a stress of 43.6 MPa.

の時効の進行，可動転位と添加粒子との相互作用などによるものと考えられる。

Fig. 12に，T6 処理後の複合材料 A と 6061C 合金を，同じ 573 K で 187 ks クリープ試験した後，透過電子顕微鏡で観察した (200) 暗視野像を示す。複合材料 (a)，6061 合金 (b) とともに，**Fig. 6** に示した T6 処理後の析出組織とは大きく異なり，析出物が粗大化し，クリープ試験中に時効が進行していることがわかる。しかし，その析出物のサイズは複合材料の方が微細であり，クリープ試験中の時効の進行が遅いように見える。

4. 結 言

(1) 溶体化処理後水焼入れ状態の降伏応力は，複合材料 (Comral-85) の方が 6061 合金より 40~85 MPa 程度高い。これは主に，焼入れ中に強化粒子とマトリックスの熱膨張係数の差により生じた転位の存在に起因しているものと考えられる。

(2) 448 K における時効硬化曲線の最高強度に達する時効時間は，複合材料と 6061 合金の間に系統的な差は見られない。また，時効により強度差は小さくなる。

(3) 室温での圧縮試験による応力-ひずみ曲線から求めた加工硬化率は，複合材料の方が大きい。このことは，粒子の分散が加工による転位密度の増加を促進することを意味している。

(4) T6 処理した複合材料の降伏応力および加工硬化率の試験温度上昇による低下の割合は，ともに複合材料

の方が 6061 合金より大きい。

(5) T6 処理した複合材料では，473 K から 673 K までのクリープ試験温度の上昇に伴い，応力指数 n 値は 8.3 から 4.8 まで低下する。また，これらの温度範囲における複合材料の n 値は，6061 合金より大きい。

おわりに，複合材料と組織写真 (**Fig. 1**) を提供された Comalco Research Center の K. Xia 博士，および化学分析に協力された住友軽金属工業(株)技術研究所に感謝致します。また，実験に協力された九州大学大学院渡辺万三志氏に感謝します。本研究の一部は軽金属奨学会のグループ研究助成金によって行われたものであり，付記して感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) 落合庄治郎，長村光造：アルミニウムの組織と性質，軽金属学会，(1991)，397.
- 2) I. J. Toth, W. D. Brentnall and B. D. Menke: *J. Metals*, **24** (1972)，19.
- 3) 落合庄治郎，長村光造：軽金属，**38** (1988)，685.
- 4) 小原嗣郎：軽金属，**40** (1990)，703.
- 5) M. J. Couper and K. Xia: *Metal Matrix Composites-Processing, Microstructure and Properties*, (ed. N. Hansen, D. Juul Jensen, T. Leffers, H. Lilholt, T. Lorentzen, A. S. Pedersen, O. B. Pedersen and B. Ralph), Risø National Laboratory, (1991)，291.
- 6) M. J. Couper, B. R. Crawford, J. R. Griffiths and K. Xia: *Proc. of the Joint FEGG/ICF Intl. Conf. on Fracture of Engineering Materials and Structures*, (ed. S. H. Teoh and K. H. Lee), Elsevier, London, (1991)，188.
- 7) G. A. Edwards, J. Y. Yao, M. J. Couper and G. L. Dunlop: *Aluminium Alloys, Their Physical and Mechanical Properties (ICAA3)*, (ed. L. Amberg, O. Lohne, E. Nes and N. Ryum), Norwegian Institute of Technology, **1** (1992)，525.
- 8) Y. Ma, K. Xia, J. L. Mihelich and T. G. Langdon: *Advanced Composites'93*, TMS, (in press).
- 9) J. Y. Yao, G. A. Edwards, M. J. Couper and G. L. Dunlop: *Aluminium Alloys, Their Physical and Mechanical Properties (ICAA3)*, (ed. L. Amberg, O. Lohne, E. Nes and N. Ryum), Norwegian Institute of Technology, **1** (1992)，429.
- 10) I. Dutta, S. M. Allen and J. L. Hafley: *Metall. Trans. A*, **22A** (1991)，2553.
- 11) L. F. Mondolfo: *Aluminium Alloys, Structure and Properties*, Butterworths, (1976)，566.
- 12) T. G. Nieh: *Metall. Trans. A*, **15A** (1984)，139.
- 13) J. E. Bird, A. K. Mukherjee and J. E. Dorn: *Quantitative Relation Between Properties and Microstructure*, (ed. D. G. Brandon and A. Rosen), Israel Universities Press, (1969)，255.