研究論文

粒子強化アルミニウムおよび Al-3%Mg 合金
複合材料の強度特性に及ぼす熱履歴の影響毛利 猛*・小橋 真**
長 隆郎**・金武 直幸**Effect of thermal history on the strength of particulate
reinforced aluminum and Al-3%Mg alloy compositesTakeshi MOHRI*, Makoto KOBASHI**
Takao CHOY** and Naoyuki KANETAKE**

SiC_p, TiC_p, ZrC_p and TaC_p composites were fabricated by a melt stirring process and the effect of species of carbides on mechanical properties were measured. The strength of SiC_p/pure aluminum composite is higher than those of TiC_p, ZrC_p and TaC_p/pure aluminum composites. The strength and the elongation of SiC_p/Al-3 mass%Mg alloy composite are lower than those of base-metal, because of the formation of reaction products and/or the clustering of particulates. On the other hand, in the case of TaC_p composites, the reaction products can not be detected by either SEM or X-ray analysis. Isothermal treatments at 573 K are found to have little effect on the strength of TiC_p, ZrC_p and TaC_p composites, although the strength of SiC_p composites decreases at an early stage of the treatment. However, the strength of composites fabricated by PM technology is unaffected by the isothermal treatments. ICP emission spectrometric analysis of decomposed metallic elements content in matrix indicates that the effect of isothermal treatment time on the decomposition of each composite is weak. TaC_p composites show the stable property of strength even after isothermal treatments at 803 K, though this temperature is not practically used for this material.

Keywords: carbide particle, aluminum matrix, particulate composite, mechanical properties, isothermal treatment

(Received December 5, 1994)

1. 緒 言

粒子強化アルミニウム複合材料は、数年来、構造用材料として注目されているが、いまだ十分に実用化にはいたっていない。その原因としては、材料コストが高いこと、材料特性、特に実際の使用が考えられる数百°C程度の温度における特性の評価が不十分であることが挙げられる。製造プロセスとして溶湯攪拌法を用いれば、従来の鑄造プロセスが適用でき、製造コストを低減することができる。しかし、溶湯攪拌法のプロセス温度は粉末法などに比べて高く、界面反応が促進されるという欠点が見られる。また、強化粒子とマトリクスの組合せによっては、実際の使用温度において、材料特性が著しく低下することが考えられる。

そこで、本研究では、各種炭化物粒子を溶融アルミニウム中に分散させ、製造後の分散状態はもちろん実際の使用温度での材料特性の変化を測定するために、恒温処理を行い、強度測定および炭化物粒子の安定性について

検討することにした。

2. 実験方法

本研究では、複合材料を溶湯攪拌法により作製した。マトリクスとなるアルミニウム合金80 gをMgOるつぼ中、アルゴン雰囲気下にて、高周波誘導炉を用いて溶解し、温度を1073 Kに保持した。次に、アルミニウム箔に封入した各種炭化物粒子を溶湯直上で600 s間予熱後、溶湯中に添加し、アルミナ棒にて手で攪拌した。粒子混入後、粒子の均一分散性を促すために、さらに300 s間の継続攪拌を行い、直ちに金型鑄造を行った。ただし、SiCを用いた場合には、溶湯の粘性がかなり高くなったため鑄造を行うことができず、るつぼ内冷却とした。ただし、各炭化物粒子の体積配合率は10%とした。

次に、作製した複合材料および比較のためのマトリクスのみの材料について、押出比25:1、温度773 Kの条件下で熱間押出しを行い直径8 mmの丸棒材とした。

なお、マトリクスは、純アルミニウムおよびAl-3

* 名古屋大学大学院 (名古屋市). Graduate School, Nagoya University (Nagoya-shi, Aichi).

** 名古屋大学工学部材料プロセス工学科 (名古屋市). Department of Materials Processing Engineering, Faculty of Engineering, Nagoya University (Nagoya-shi, Aichi).

mass% (以下%と略記) Mg 合金とし、原料には、純度 99.99% のアルミニウムおよび純度 99.9% のマグネシウムを用いた。また、添加粒子には、 α -SiC (99~93% SiC, 平均粒子径 $3\mu\text{m}$), ZrC (Total carbon: 11.10%, free carbon: 0.06%, N: 0.34%, O: 0.041%, Fe: 0.06%, 平均粒子径 $3\mu\text{m}$), TiC (Al: 0.4%, Ca: 0.003%, Co: 0.001%, Cr: 0.03%, Fe: 0.1%, Mn: 0.001%, Mo: 0.006%, Na: 0.008%, Ni: 0.004%, 平均粒子径 $2\sim 5\mu\text{m}$) および TaC (Total carbon: 6.28%, free carbon: 0.00%, Fe: 0.07%, 平均粒子径 $3\mu\text{m}$) を用いた。

得られた複合材料の断面組織の観察には、SEM および X 線マイクロアナライザを用い、界面反応相の生成形態、組成の分析を行った。また、材料特性の測定は、平行部直径 4 mm, 平行部長さ 20 mm の試験片を作製し、クロスヘッドスピード 0.5 mm/min で、まず、室温、473 K および 573 K において引張試験を行った。

また、熱履歴の影響を測定するために、引張試験片を流量 100 ml/min のアルゴン気流下、所定の温度において、所定時間の恒温保持後、室温にて組織観察および引張試験を行った。更に、粉末押出法により作製した複合材料についても同様に恒温保持を行い、比較した。

炭化物粒子分解量の測定には、ICP 発光分光分析を用いた。炭化物 XC が、製造時または恒温保持中に分解した場合、金属元素 X はマトリクス中で単体または化合物として存在する。これらが酸またはアルカリに可溶性でかつ炭化物が不溶性であるならば、これらを分離して分解量を知ることができる。そこで、SiC, TiC, ZrC 粒子を用いた系について、上記の恒温保持後の試料約 1 g を完全に溶解し、不溶成分をガラス繊維ろ紙を用いてろ別し、溶液中の Si, Ti, Zr 量を ICP 発光分光分析装置により測定した¹⁾。

Fig. 1 Mechanical properties of (a) pure aluminum matrix and (b) Al-3%Mg alloy matrix composites reinforced with various carbide particles fabricated by a melt stirring method.

3. 実験結果および考察

3.1 機械的性質

3.1.1 純アルミニウム複合材料

まず、室温における引張強さ $\sigma_{\max}$ は、Fig. 1(a) に示すように、TiC, ZrC および TaC 粒子を分散した試料では、130 MPa 程度ではほぼ同様の強度が得られた。また、一様伸びの値は、マトリクスの一様伸び ϵ_u と比較してもそれほど低下しなかった。なお SEM 観察の結果を示す Fig. 2(b)~(d) によれば、TiC, ZrC 粒子の場合には、 Al_3Ti , Al_3Zr からなる若干の反応相生成がみられるが、TaC 粒子の場合には反応相を観察することはできなかった。

一方、SiC 粒子の場合には、強度は上昇したが一様伸びは著しく低下した。また、Fig. 2(a) から、粒子が分解して反応相を生成していることが明らかとなったので、X 線によって分析した結果、グレーの反応相が金属シリコン、黒い反応相は Al_4C_3 であると確認され、ここの界面反応は次式によることを予想した。

ただし、シリコンはアルミニウムへの溶解度が高いため、凝固過程で析出してくるものと考えられる。また、この SiC 系での強度上昇の原因としては、粒子分解に伴ってマトリクスが Al-Si 系となり、マトリクス自体の強度が上昇したことが考えられる。実際に、後に示す ICP 発光分光分析の結果 (Fig. 8) から、マトリクス中の Si 濃度は 1.5% であることが明らかとなった。また、このことは一般に純アルミニウムの引張強さが 95 MPa 程度であるのに対して、Al-1.5%Si の引張強さは金型鋳造材で 120 MPa 程度であるといわれ²⁾、このことを裏付

Fig. 2 Scanning electron micrographs of the pure aluminum matrix composites.
(a) SiC, (b) TiC, (c) ZrC, (d) TaC

けている。このほか、破面観察の結果、SiC 粒子のクラスターが、破面のいたところで確認されたので、このようなクラスターの存在により、一様伸びが著しく低下したものと考えられる。

3.1.2 Al-3%Mg 合金複合材料

各種炭化物粒子/Al-3%Mg 複合材料の引張強さおよび一様伸びを測定した結果、Fig. 1(b)に示すように、SiC 粒子を用いた場合の機械的性質は低下が顕著であり、マトリクス以下に引張強さが低下している。

この原因として、まず第1に活発な界面反応が挙げられる。濡れ過程における若干の界面反応は、本来粒子混入時間の短縮と良好な濡れ性、さらには強度上昇につながると思われるが、混入後の活発な反応は、多量の反応相の生成につながり、材料の機械的性質に悪影響を及ぼすと思われる。M. Kobashi³⁾によると、SiC 粒子/Al-3%Mg 複合材料においては Mg_2Si の生成が確認されている。また、Fig. 3(a)の組織写真によれば、黒っぽい反応相 Al_4C_3 の量は、SiC 粒子/純アルミニウム複合材料の場合よりも増加している。すなわち、マグネシウムの存在により SiC 粒子の分解が促進され、 Al_4C_3 の量が増加したものと考えられる。したがって、このような脆い反応相の増加により、機械的性質の劣化が生じたと考えられる。

第2の原因としては、多量の Mg_2Si の生成反応に伴ってマトリクス中のマグネシウム濃度が低下し、これが強度低下につながったと考えられる。

このほか、第3の原因として、SiC 粒子の分散状態が他に比べてあまりよくないこともその一因と考えられる。実際、破面観察では、反応相や SiC 粒子のクラスターの存在が確認できた。

Fig. 3 Scanning electron micrographs of the Al-3%Mg alloy matrix composites.
(a) SiC, (b) TiC, (c) ZrC, (d) TaC

一方、ZrC, TiC および TaC 粒子を用いた場合には、機械的性質の劣化はみられなかった。ただし、TiC および ZrC 粒子の場合には、Fig. 3(b), (c)に示すように反応相の生成が確認され、分析の結果これらの反応相は、それぞれ Al-Zr, Al-Ti 系の金属間化合物であると確認された。しかしながら、強度特性からみて、これらの金属間化合物生成に伴う機械的性質の劣化は小さいと考えられる。一方、TaC 粒子の場合には SEM レベルの観察では反応相の生成は確認できなかった。

3.1.3 引張強さの温度依存

引張強さに及ぼす熱環境の影響を測定するために、昇温速度 30 K/min、保持時間 10 min の条件下で、473 K および 573 K において引張強さを求めた。Fig. 4 はその結果を示す。試験温度の上昇とともに、引張強さは減少しているが、いずれのマトリクスの場合にも、Fig. 1 に示した各粒子種による引張強さの差異は高温においてもほとんど同様に引き継がれている。

そこで、573 K においてさらに長時間の恒温保持を行うことによって、熱履歴の強度特性への影響を測定することとした。

3.2 材料強度に及ぼす恒温環境の影響

Fig. 5 は、引張強さに対する恒温処理の影響を示す。TiC, ZrC および TaC 粒子を分散した試料では、いずれのマトリクスの場合にも処理前後の強度変化は見られず、製造時の強度を維持している。それに対し、SiC 粒子強化複合材料では、100 h の処理で急激な強度低下が見られた。そこで、この複合材料について、5 min および 1 h の短時間処理を行ったところ、100 h の場合とほぼ同程度の強度となった。しかしながら、マトリクスが純アルミニウムおよび Al-3%Mg のいずれの場合にも Fig. 6 および Fig. 7 に示すように、573 K-300 h での恒温処理前後において大きな組織変化は見られない。

Fig. 4 Effect of testing temperature on tensile strength of (a) pure aluminum matrix and (b) Al-3%Mg alloy matrix composites.

Fig. 5 Effect of isothermal treatments at 573 K on tensile strength of (a) pure aluminum matrix and (b) Al-3%Mg alloy matrix composites.

Fig. 6 Scanning electron micrographs of the pure aluminum matrix composites after isothermal treatments at 573 K for 300 h.
(a) SiC, (b) TiC, (c) ZrC, (d) TaC

そこで次に、ICP 発光分光分析によって、製造時または恒温保持中に、炭化物粒子の分解によってマトリクス中に移行した炭化物構成金属元素の量を測定することにした。Fig. 8(a), (b)はそれぞれマトリクスが純アルミニウムおよび Al-3%Mg の場合の ICP 発光分光分析の結果を示す。この分析結果によれば、ややばらついてはいるが、各複合材料中の炭化物構成金属元素の分解量は、粒子やマトリクスにかかわらず恒温処理による影響をほとんど受けていないことが明白である。

また、粉末押出法⁴⁾で作製した純アルミニウム複合材料について、同様の恒温処理を行った結果、この複合材料では、Fig. 9 に示すように、SiC 粒子を用いた場合でも恒温処理前後の強度変化は見られず、また、Fig. 10 の恒温処理前の組織写真からは、反応相は確認できな

Fig. 7 Scanning electron micrographs of the Al-3%Mg alloy matrix composites after the isothermal treatments.

(a) SiC, (b) TiC, (c) ZrC, (d) TaC

Fig. 8 Effect of isothermal treatments at 573 K on content of metallic elements Si, Ti and Zr transferred into matrix in (a) pure aluminum matrix and (b) Al-3%Mg alloy matrix composites.

い。このように、Fig. 5に見られた SiC 系の特異な挙動については、その原因の究明は困難であるが、ここで各炭化物の熱伝導率に注目したい。すなわち、SiC: 41.00–41.84, TiC: 17.15–25.10, ZrC: 20.50, TaC: 22.18 W/($m \cdot K$)であり⁵⁾、SiC の値は他の炭化物に対して 2 倍程度大きい。また、純アルミニウムの熱伝導率は 238 W/($m \cdot K$)である⁶⁾。いま熱伝導率が高い SiC を分散した材料において高温押出しを行い、その後冷却するとき、SiC 粒子のまわりの冷却速度は他の粒子の場合に比べて速くなり、そのため応力緩和が進みにくく、材料強度に及ぼす複合化の寄与が大きくなることが考えられる。したがって、この材料について恒温処理を行うと、応力緩和が一気に進み、材料強度が低下すると推定される。ま

Fig. 9 Effect of isothermal treatments at 573 K on tensile strength of pure aluminum matrix composites fabricated by powder extrusion.

Fig. 10 Scanning electron micrographs of the pure aluminum matrix composites fabricated by powder extrusion after isothermal treatments at 573 K for 1000 h.

(a) SiC, (b) TiC, (c) ZrC, (d) TaC

た、粉末押出しの場合にこの特異挙動がないことは、プロセス温度が比較的低く短時間であるため、残留応力の絶対値が小さいうえに、界面結合強度が弱いことによると思われる。

以上のようにこれらの結果からは、温度573 Kでは炭化物粒子とマトリクスとの間の相互作用は非常に少ないかまたはほとんどないことが明らかである。

近年、粒子強化アルミニウム複合材料の超塑性について盛んに研究が行われているが、大きな超塑性の発現はアルミニウム合金の固相線温度以上にある場合が報告されている^{8)~10)}。したがって、このような高温での塑性加工に際して各複合材料系において、材料そのものの特性に変化があるか、あるいはないかについて知る必要が

Fig. 11 Effect of isothermal treatments at 803 K on tensile strength of (a) pure aluminum matrix and (b) Al-3%Mg alloy matrix composites.

Fig. 12 Scanning electron micrographs of TaC particulate reinforced (a) pure aluminum and (b) Al-3%Mg alloy matrix composites fabricated by melt stirring method after isothermal treatments at 803 K for 100 h.

ある。

ところで、純アルミニウムおよびAl-3%MgをマトリクスとするSiCおよびZrC粒子強化複合材料の強度特性に及ぼす恒温処理の影響については、573 Kよりさらに高温の803 Kという、材料使用の点では実用的ではない温度において、すでに測定している⁷⁾。それによれば、SiC/Al-3%Mg系では試料が崩壊して強度測定が不可能になるほど著しい界面反応がみられるが、ZrC系ではやや強度が低下する程度という結果を得ている。そこで、本研究においてもTaC粒子を分散した複合材料について、同様の恒温処理を行い、組織および引張強さに及ぼす恒温処理の影響を測定した。803 K-100 hの処理により、**Fig. 11** (a), (b)に示すように、引張強さは、Al-3%Mg複合材料では約90 MPaの低下となり、ZrC粒子複合材料と同様の傾向となったが、純アルミニウム複合材料ではほとんど恒温処理の影響はなく、依然無処理の場合の強度を維持し、優れた特性を発揮することが明らかとなった。また、**Fig. 12**における恒温処理後の組織を見ると、Al-3%Mg複合材料では、数μm程度の

比較的大きな反応相が生成しているが、純アルミニウム複合材料では、TaC 粒子のまわりで $1\mu\text{m}$ 以下の細かな反応相の生成が確認されるにすぎない。すなわち、Al-3%Mg 複合材料では界面反応のためやや大きな反応相が生成し強度が低下したが、純アルミニウム複合材料では反応相がそれほど大きくなっていないため恒温保持の影響を受けていない。

4. 結 言

溶湯攪拌法によって作製した各種炭化物粒子強化複合材料の機械的性質について種々の観点から検討した結果、次のことが明らかとなった。

(1) 純アルミニウムをマトリクスとした TiC, ZrC および TaC 粒子強化複合材料では粒子種による差異がないほぼ同じ程度の強度が得られた。一方、SiC 粒子分散の場合は、粒子分解によりマトリクスが Al-Si 系合金になったため強度が高くなった。また、TiC, ZrC および TaC 粒子の場合には、一様伸びはマトリクスに比べてそれほど低下しないが、SiC 粒子の場合には、反応相生成のため著しく低下した。

(2) Al-3%Mg 基複合材料においては、SiC 粒子の場合は反応相生成およびクラスタの存在によって強度、伸びはマトリクス以下に低下した。ZrC, TiC 粒子の場合は反応相の生成はみられるが、強度は上昇した。

(3) TaC 粒子の場合には、いずれのマトリクスの場合にも反応相の生成は確認できなかった。

(4) 473 K, 573 K での各複合材料の高温引張強さを測定した結果、いずれも温度上昇によって直線的に低下し、しかもいずれのマトリクスの場合にも、室温における粒子種による引張強さの差異を高温においてもほとんど同様に示した。

(5) SiC 粒子強化複合材料に 573 K での恒温処理を行

った結果、初期のごく短時間の間に、引張強さの低下がみられた。それに対し、TiC, ZrC および TaC 粒子強化複合材料では強度変化はなかった。また、粉末押出法で作製した複合材料では、どの粒子を用いた場合にも、強度変化はみられなかった。

(6) ICP 発光分光分析により炭化物粒子の分解量を測定した結果、573 K での恒温処理による変化はみられなかった。

(7) TaC 粒子強化複合材料について 803 K の恒温処理を行った結果、純アルミニウム複合材料では強度変化はほとんどない優れた特性を得た。しかしながら、Al-3%Mg 複合材料では、ZrC 粒子の既往の研究結果と同様に界面反応のため、やや大きな反応相が生成し強度が 90 MPa 程度低下した。

参 考 文 献

- 1) 中田博道, 長 隆郎: 日本金属学会誌, **57** (1993), 1324.
- 2) 金属データブック, 改訂 2 版, (1984), 日本金属学会, 12.
- 3) M. Kobashi and T. Choh: J. Mater. Sci., **28** (1993), 684.
- 4) 金武直幸, 中村直文, 寺田定広: 軽金属, **40** (1990), 271.
- 5) セラミックス材料技術集成, 産業技術センター, (1979), 535.
- 6) Metals Reference Book, 5th ed. (1976), Butterworths.
- 7) M. Kobashi, T. Mohri and T. Choh: J. Mater. Sci., **28** (1993), 5707.
- 8) T. Imai, M. Mabuchi, Y. Tozawa and M. Yamada: J. Mater. Sci. Lett., **9** (1990), 255.
- 9) M. Mabuchi, K. Higashi, K. Inoue, S. Tonimura, T. Imai and K. Kubo: Sci. Eng., A156 (1992), L9.
- 10) T. Imai, G. L'esperance and B. D. Hong: Scripta Metall. Mater. **31** (1994), 321.