高速超塑性 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{2124Al}$ 複合材料の空洞

および破壊に及ぼす液相の影響[†]

岩崎 源* 田中 信之** 森 隆資*
馬 渕 守*** 東 健 司****

Effect of Liquid Phase on Cavitation and Fracture in High Strain-Rate Superplastic $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{2124 Al}$ Composite

by

Hajime IWASAKI*, Nobuyuki TANAKA**, Takasuke MORI*,

Mamoru MABUCHI*** and Kenji HIGASHI****

The effect of the presence of liquid phase on cavitation and fracture during superplastic flow for high strain-rate superplastic $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{2124 Al}$ composite has been investigated. The conclusions obtained are as follows:

(1) At 723 K, which is 60 K lower than the partial melting point measured by DSC, a small elongation to fracture of 24% was obtained. This result is due to the development of microcracks at the interface between matrix and reinforcement which would be generated by high stress concentration at the interface. (2) At 783 K, which is very close to the partial melting point, a large elongation to fracture of 550% was obtained. The large elongation resulted from the disappearance of microcracks. It is supposed that the nucleation of cracks is suppressed by low stress concentration at the interface due to the presence of liquid phase. (3) At 843 K, which is 60 K higher than the partial melting point, a small elongation to fracture of 18% was obtained. The small elongation could be explained by the excessive development of cavities due to too much liquid phase at the interface and grain boundaries. (4) It is suggested that the presence of adequate amount of liquid phase gives rise to the effective accommodation required for grain boundary sliding for the composite.

Key words: High strain rate superplasticity, Metal matrix composite, Silicon nitride particle, Cavitation, Liquid phase

1 緒 言

セラミックスウィスカーや粒子により強化されたアルミニウム基複合材料は、高比強度、高比弾性率を示すことから、自動車や航空機等の構造用材料として期待が高まっている。加工性については、最近、超塑性を示すアルミニウム基複合材料が開発されるようになり改善されつつある¹⁾。多くの超塑性複合材料はひずみ速度領域が $1 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$ 以上の高速度であり、代表的な超塑性材料である 7475 アルミニウム合金の超塑性領域 ($\sim 1 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$) と比べきわめて速いひずみ速度で超塑性挙動を示す。

しかし、複合材料の高速超塑性の変形機構については、現在までのところ統一的な見解は得られていない。Misra²⁾らは、アルミニウム基複合材料の高速超塑性変形における活性化エネルギーが母相の格子拡散の活性化エネルギーより大きいことから、界面拡散が複合材料の超塑性変形の律速過程に関与していることを示唆した。一方、

Nieh³⁾らは、多くの高速超塑性材料において最大伸びが母相の固相線温度近傍で得られていることから、高速超塑性変形に液相が寄与していることを示唆した。また、Koike⁴⁾らは超塑性温度近傍における母相/強化材界面での局所的な液相の存在を、その場観察によって確認し、Mabuchi^{5), 6)}らは、粒界すべりにより生じる界面での応力集中が液相により緩和されるという新しいモデルを提案した。

多くの超塑性材料は、超塑性変形中に空洞の核生成および成長、連結の過程が進行し最終的に破断に到ることは広く認識されている⁷⁾。空洞の形成は超塑性伸びを減少させるだけでなく、超塑性変形後の機械的性質の低下をもたらすため、超塑性を工業的に応用する上で空洞問題を解決することが重要である。今日まで、超塑性材料における空洞挙動に関して多くの研究がなされてきた。しかし、これらの研究の多くが合金に関するものであり、複合材料に関する研究はきわめて少ない。最近、Iwasa-

† 原稿受理 平成 8 年 4 月 9 日 Received Apr. 9, 1996

* 正 会 員 姫路工業大学工学部材料工学科 〒671-22 姫路市書写, Himeji Inst. of Tech., Shosha, Himeji, 671-22

** 学生会員 姫路工業大学大学院 (現在朝日アルミ(株)) 〒671-22 姫路市書写, Graduate Student, Himeji Inst. of Tech., Shosha, Himeji, 671-22

*** 正 会 員 名古屋工業技術研究所 〒462 名古屋市中区平手町, National Indu. Res. Inst. of Nagoya, Kita-ku, Nagoya, 462

**** 正 会 員 大阪府立大学工学部機械システム工学科 〒593 堺市学園町, Osaka Pref. Univ., Gakuencho, Sakai, 593

ki⁸⁾らは高速超塑性を示すアルミニウム基複合材料の空洞を調べ、複合材料の空洞分布がアルミニウム合金に比べ一桁程度小さい範囲にあること、ひずみにともなう空洞成長速度が通常の超塑性合金のそれより小さいことを示した。この原因として、前述した液相の影響が考えられる。しかし、超塑性変形に及ぼす液相の影響はもちろんのこと、空洞および破壊に対する影響も明らかではない。

そこで、本研究では高速超塑性を示す窒化ケイ素粒子強化 2124 アルミニウム基複合材料において、示差熱分析により求めた局所融解温度 782K を中心に上下それぞれ 60K の範囲で引張試験を行い、超塑性特性および空洞と破壊の形態を調べ、液相との関係を明らかにすることを目的とした。

2 実験方法

本研究では、粉末冶金法により超塑性アルミニウム基複合材料を作製した。マトリックス用粉末に 2124 アルミニウム合金急凝固粉末を用い、強化材には直径 1 μm 以下の窒化ケイ素 (Si_3N_4) 粒子 (宇部興産(株)製)を用いた。強化材の体積含有率が 20% になるようにアルミニウム合金粉末と窒化けい素粒子を配合し、エチルアルコール中でできるだけ均一に混合した。次に、エチルアルコール溶媒を蒸発させ、その混合粉を真空雰囲気下、圧力 390MPa、873K で 1.2ks 間加圧焼結し、直径 40mm のピレットを製作した。このピレットを温度 773K、押出し比 : 100 の条件で熱間押出しした。押出し後の複合材料の光学顕微鏡写真および走査型電子顕微鏡写真をそれぞれ Fig.1, Fig.2 に示す。これらの写真より強化材粒子がマトリックス中に均一に分散していること、この段階において空洞は存在しないことがわかる。また、透過電子顕微鏡観察より求めた結晶粒径は約 2.4 μm であった。押出し材から平行部直径 2.5mm、平行部長さ 5mm の引張試験片を、引張方向と押出し方向が一致するように機械加工により作製した。この試験片を用いて定ひずみ速度引張試験および定応力引張試験を行った。定ひずみ速度引張試験により超塑性特性を、また、定応力引張試験により空洞・破壊形態を調べた。

局所融解温度を調べるため DSC (示差走査熱分析) 測定を行った。標準試料として Al_2O_3 を使用し、アルゴンガス雰囲気中で室温から 873K の範囲で測定を行った。なお、昇温速度は 10K/min とした。試料の組織観察および内部空洞の観察には、高分解能走査型電子顕微鏡を用いた。観察面は引張軸に平行な面であった。

3 実験結果および考察

3・1 示差走査熱分析と局所融解温度

Fig.3 に DSC の測定結果を示す。750 から 780K の範囲で弱い吸熱反応があり、782K から明瞭な吸熱反応が現われ、引き続いて鋭い吸熱反応が現れた。この結果は、高速超塑性を示した 6061 アルミニウム基複合材料 ($\text{Si}_3\text{N}_4/6061$) においても観察されている⁹⁾。782K で始まり 800K 以上まで続く鋭い吸熱反応は、界面および粒界の一部での局所融解に起因するものと思われる。また、マ

Fig. 1. Typical microstructure of the $\text{Si}_3\text{N}_{4p}/2124$ Al composite.

Fig. 2. Scanning electron micrograph of the $\text{Si}_3\text{N}_{4p}/2124$ Al composite as extruded. The extrusion direction is vertical.

Fig. 3. Typical DSC curve of the $\text{Si}_3\text{N}_{4p}/2124$ Al composite at a temperature range from 500K to 873K.

トリックスの融解は固相線温度、775K⁴⁾より始まり局所融解と同時に進行し、DSC 曲線上では 830K からその吸熱反応が認められる。

本研究では、局所融解温度 782K 以下の温度 723K、局所融解開始温度にほぼ等しい温度 783K および局所融解温度以上の温度 843K を試験温度に選び引張試験を行った。

3・2 超塑性特性

Fig.4 に、温度 723, 783 および 843K における流動応

力とひずみ速度の関係を示す。この図はたて軸に流動応力、横軸にひずみ速度をそれぞれ対数目盛で示している。変形温度 723K では、応力 35 MPa においてひずみ速度 10^{-2}s^{-1} となり、このひずみ速度で 0.3 程度の m 値を示す。783K では、応力 3.5MPa においてひずみ速度 10^{-1}s^{-1} となり、このひずみ速度以上では m 値 0.5 程度と高くなっている。さらに 843K では、応力 0.8MPa においてひずみ速度 1s^{-1} となり、このひずみ速度以上では m 値は約 1 を示すことがわかる。このように超塑性を示す第二領域は、温度の上昇とともに高ひずみ速度側に移行し、 m 値も増大することがわかる。とくに 843K で得られる m 値は 1 に近く、その場合応力とひずみ速度の関係はニュートニアン流動、 $\sigma = \eta \dot{\epsilon}$ (η は粘性係数) と同じ式で表される。そして本実験では、粘性係数 η は 10^6Ns/m^2 程度と見積ることができる。この η の値は通常の熔融金属における粘性係数 (たとえば純 Al では $\eta = 2.5 \times 10^{-3}\text{Ns/m}^2$) と比べると桁違いに大きい値である。この理由は、局所融解した液相の厚さが約 20nm と極めて薄いこと、および主な変形機構である粒界すべりがこの液相を介して起こるためであると思われる。すでにセラミックス超塑性において同程度の粘性が報告されている¹⁸⁾。それゆえ、この温度では本複合材料の変形に及ぼす液相の影響が顕著であることを示している。さらに、本複合材料は、Fig.4 で明らかなように変形に最低限必要な応力、すなわちしきい応力、 σ_{th} 、が存在し、温度により異なる値をとることがわかる。液相の空洞および破壊形態に及ぼす影響を調べるに際し、応力の影響を等しくする必要がある。そのため、本研究ではこのしきい応力を負荷応力から減じて得られる有効応力、 σ_{eff} 、を各温度において等しくすることにした。負荷応力、 σ_{appl} 、はしきい応力を考慮して、次式のように表される。

$$\sigma_{eff} = (\sigma_{appl} - \sigma_{th}) = A \dot{\epsilon}^m \quad (1)$$

ここで、 A は定数である。この式をもとにして、以下の方法で実験的に σ_{th} を求めた。まず実験値 σ_{appl} と $\dot{\epsilon}^m$ をともにリニアスケールでプロットした (Fig.5)。両者の関係を直線近似すると、 σ_{th} は定数項として求められる。¹⁰⁾ 変形後の試料表面を観察した結果、各温度での変形は粒界すべりを伴う超塑性変形であることが確認できたので、 m 値をいずれの温度においても 0.5 とした。粒界すべりが超塑性変形の主機構である場合、 $m = 0.5$ であることは多くの理論で提案され¹¹⁾、実験的にも多く報告されている¹²⁾。この方法で得られたしきい応力を Table I に示す。低温では大きな σ_{th} が得られたが、高温、特に液相が存在する温度 (782K) では σ_{th} はほとんど 0 である。超塑性変形におけるしきい応力の温度依存性は、他の研究者によっても報告されているが、その原因はまだ明らかにされていない。負荷応力は、いずれの温度においても Fig.4 で m 値の高い第二領域に属する値であるように、かつ同じ有効応力をとるように決定した。それゆえ、本研究では、有効応力を 6.6MPa とし、負荷応力を Table I に示す値に決定した。この負荷応力のもと定応力引張試験を行った。その結果、Table I に示す

Table I. Temperature dependence of threshold stress, applied stress, strain rate and elongation for a Si_3N_4 /2124 Al composite.

Temperature (K)	723	783	843
Threshold stress (MPa)	26.1	1.4	0.01
Applied stress (MPa)	32.7	8.0	6.6
Strain rate (s^{-1})	0.03	0.19	4.44
Elongation, %	24	550	18

Fig. 4. The variation in the true stress as a function of strain rate for the Si_3N_4 /2124 Al composite.

Fig. 5. Calculation of the threshold stress for temperatures 723, 783 and 843K for a Si_3N_4 /2124 Al composite.

ように 783K では 550% もの高い破断伸びが得られたが、723K および 843K では 20% 程度の極めて低い伸びしか得られなかった。このように破断伸びの値は、 m 値だけで決まるものではないことがわかる。Langdon は伸びと m 値の関係が必ずしも一致しないことを示し、空洞の核生成、成長および連結の過程が伸びの値に大きい影響をもつことを報告している。

3.3 空洞および破壊形態

Fig.6 は、723K で破断した試験片の破断部近傍における空洞発生状態を示す。この温度では数十 μm の大きさ

の空洞がほとんど観察されないことから、空洞の成長が遅いにもかかわらず早期に破断が起こることがわかる。そこで破断部近傍をより詳しく観察すると、Fig.7 に示すように、結晶粒界に存在する強化材粒子が核となって生じたクラックが、結晶粒界に沿って伝ばし、粒界割れを起こしていることがわかる。この観察から、723K では粒界すべりにともなう生じる強化材粒子と母材との界面における応力集中が、十分緩和されていないことがわかる。この結果は液相がきわめて不十分である場合に起こる空洞・破壊現象を示しているといえる。つぎに、783K で破断した試験片の空洞発生状態を Fig.8 に示す。試験片は 550% の伸びまで均一な変形を示し、その範囲では数十 μm 程度の空洞がわずかに分散して存在しているのが観察される。この温度では液相の存在が予想され、この大きい伸びは液相が適度に存在する場合にはじめて得られることを示しているといえる。しかし、破断近傍では引張方向に伸長した空洞が多く存在し、それらの横方向への連結が破断をもたらしている。最終段階で生じるこの空洞の成長は、高速変形による断熱状態³⁾で局所温度が上昇し液相量が増したためかもしれない。Fig.9 は 843K で破断した試験片の空洞状態を示す。この図では数百 μm の大きさの空洞が多数観察される。この大きい空洞の内面は極めて滑らかで、数個の球形のくぼみが連

なっているところも見られる。これらの空洞は引張方向に平行に成長しているが、さらによく見ると、この大きい空洞を引張方向に垂直に連結するクラックが観察され、このクラックによって破断が生じたものと考えられる。引張方向に平行な大きい空洞は、液相を多く含む結晶粒界が粒界すべりにともなう分離し、その際できた空隙が拡張してできたものと思われる。引張方向に垂直なクラック状の空洞は、液相を含む粒界が引張応力に抗しきれずに分離してできたものと思われる。このように 843K では液相量が多くなって、変形が進行するより速く空洞が成長していることがわかる。高速超塑性の変形機構に関して液相の効果を考慮した報告はすでにいくつかある。Higashi¹³⁾らは、メカニカルアロイングにより作製したアルミニウム合金の高速超塑性特性の温度依存性を詳細に調べ、微量の液相の存在が超塑性変形特性に大きく関与することを示した。本研究では、試験温度を局所融解温度を中心に大幅に振ることにより、空洞および破壊形態の相異を顕著にし、その比較から、高速超塑性複合材料において液相が重要な役割を果たしていることを一層明確に示すことができた。

4 結 言

高速超塑性を示す $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{2124Al}$ 複合材料の超塑性特性および空洞・破壊挙動と液相の関係を調べた。その

Fig. 6. Micrograph showing cavities and fracture surface in the $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{2124 Al}$ composite deformed at 723K. The tensile direction is horizontal.

Fig. 8. Micrograph showing cavities and fracture surface in the $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{2124 Al}$ composite deformed at 783K. The tensile direction is horizontal.

Fig. 7. SEM micrograph showing crack-like cavities propagated along grain boundaries in the $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{2124 Al}$ composite deformed at 723K. The tensile direction is vertical.

Fig. 9. Micrograph showing cavities and fracture surface in the $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{2124 Al}$ composite deformed at 843K. The tensile direction is horizontal.

結果, つぎの知見を得た。

(1) 局所融解温度より 60K 低い 723K での変形では, 引張方向に垂直な微小クラックが多数発生し大きな伸びは得られなかった。このことにより液相が存在しない場合, 強化材と母相との界面において高い応力集中が生じ, m 値は高いにもかかわらず超塑性伸びは得られない。

(2) 局所融解温度にはほぼ等しい 783K では, 723K の場合に見られた微小なクラックの発生はなく 550% の大きい破断伸びが得られた。このことにより適量の液相が界面に存在する場合, 界面での応力集中が緩和され超塑性伸びが得られる。

(3) 局所融解温度より 60K 高い 843K での変形では, 液相が過剰となり, 空洞の形成を助長し, また, 結晶粒界強度を低下させ破断伸びを著しく低下させる。

(4) 高速超塑性複合材料は, 適度な液相の量が存在することにより大きい伸びが得られる。

(平成 7 年 5 月 19 日 日本材料学会第 44 期学術講演会にて講演)

参 考 文 献

- 1) M. Mabuchi, J. Koike, H. Iwasaki, K. Higashi and T. G. Langdon, *Mater. Sci. Forum*, **170-172**, 503 (1994).
- 2) R. S. Mishra and A. K. Mukherjee, *Scripta Metall. Mater.*, **25**, 271 (1991).
- 3) T. G. Nieh, J. Wadsworth and T. Imai, *Scripta Metall. Mater.*, **26**, 703 (1992).
- 4) J. Koike, M. Mabuchi and K. Higashi, *Acta Metall. Mater.*, **43**, 199 (1995).
- 5) M. Mabuchi, K. Higashi and T. G. Langdon, *Acta Metall. Mater.*, **42**, 1739 (1994).
- 6) M. Mabuchi and K. Higashi, *Phil. Mag. Lett.*, **1**, 70 (1994).
- 7) J. Pilling and N. Ridley, *Superplasticity in Crystalline Solid*, 1898 (1990) The Institute of Metals.
- 8) H. Iwasaki, M. Takeuchi, T. Mori, M. Mabuchi and K. Higashi, *Scripta Metall. Mater.*, **31**, 255 (1994).
- 9) M. Mabuchi and K. Higashi, *Mater. Trans. JIM*, **35**, 399 (1994).
- 10) F. A. Mohamed, *J. Mater. Sci.*, **18**, 582 (1983).
- 11) A. Ball and M. M. Hutchinson, *Metal Sci. J.*, **3**, 1 (1969).
- 12) M. L. Vaidya, K. L. Murty and J. E. Dorn, *Acta Metall.*, **21**, 1615 (1973).
- 13) M. Mabuchi and K. Higashi, *Mater. JIM*, **36**, 420 (1995).
- 14) T. G. Langdon, *Scripta Metall.*, **11**, 997 (1977).
- 15) K. Higashi, T. G. Nieh and J. Wadsworth, *Acta Metall. Mater.*, **43**, 3275 (1995).
- 16) 日本金属学会編, “金属データブック”, p. 59 (1984).
- 17) H.-G. Jeong, K. Hiraga, M. Mabuchi and K. Higashi, *Phil. Mag. Lett.*, **74**, 73 (1996).
- 18) A. G. Evans and A. Rana, *Acta Metall.*, **28**, 129 (1980).