

Al-Cu系およびAl-Cu-Ni系のメカニカルアロイング

志賀信哉*

1. 緒言

純金属元素粉末同士を室温でメカニカルアロイング(MA)することにより安定化合物¹⁾や過飽和固溶体²⁾, アモルファス相²⁾・³⁾・⁴⁾, 準安定相⁵⁾などの非平衡相等が固相反応で得られることが明らかになってきている. また, MA法によってナノオーダーサイズの微細な結晶粒組織が得られることが知られている⁶⁾・⁷⁾. このようにMAは新材料創製あるいは結晶粒微細化などの種々の観点から注目されている技法である.

本研究では, 平衡状態で多くの金属間化合物を生成する事や両金属元素ともに広く産業界で使われている事あるいは安価で入手できる事などからAl-Cu系を取り上げた. Al-Cu系合金ではAl-rich側あるいはCu-rich側は実用金属として利用されているが, 中央部の化合物相は特に注目されていないのが現状である. ここではMAによる合金化の過程を系統的に解明するための基礎的知見を得る事を目的として, 種々の組成に配合したAl-Cu系混合粉末のMAを行い, 得られた試料の緒特性を調べた. また, Al-Cuに第三元素を添加した場合にどのような影響を受けるか調べるためにAl-Cu-Ni系についてもMAを行った.

2. 実験方法

供試粉末は市販のAl粉末(粒径177 μ m以下, 純度99.9%以上)とCu粉末(粒径74 μ m以下, 純度99.9%以上)をAl₂₅Cu₇₅, Al₃₀Cu₇₀およびAl₆₇Cu₃₃(at%)の組成に配合して用いた. Ar雰囲気グローブボックス内でステンレス製の容器(容量1.7 \times 10⁻³m³, 内径128mm)にステンレス鋼球(直径9.5mm)3.6kgと配合済みの粉末試料36gを挿入し, さらにミル助剤としてメチルアルコール0.72gを添加した後, 回転式ボールミルにより95 \pm 1rpmの回転数で種々の時間(18ks \sim 1800ks)MA処理を行った.

得られたMA粉末について, X線回折(CuK α)による相の同定およびDSCによる熱分析(昇温速度0.33K/s)を行った. また, 種々の温度への加熱処理を行い加熱による相の変化をX線回折により調べた. さらに, MA粉末の焼結を以下の手順で行った. まず, 各MA粉末を室温で200MPaの圧力下で30s保持することにより ϕ 13 \times 約1mmのディスク状の圧粉成形体を作製する. これを真空炉中で種々の温度に加熱し3.6ks保持することで無加圧焼結体を作製した.

3. 実験結果および考察

3.1 ミリング後の生成相

Al₂₅Cu₇₅組成粉末のMA時間に伴うX線回折パターンの変化をFig.1に示す. AlおよびCuの回折ピークはMA時間とともにブロード化しており20 \times 3.6ksのミリングでAlの回折ピークは消失し, Cuのそれのみとなる. その後500 \times 3.6ksまで回折パターンに特に変化は認められない. Cu(111)面の回折ピーク位置から求めた格子定数は50 \times 3.6ks以上ミリングした試料では0.3719nmであった. 理論的にはAl₂₅Cu₇₅組成でのCuの格子定数は0.3725nmであり, これは50 \times 3.6ks以上ミリングした試料の格子定数とかなり近い数値である. このことから50 \times 3.6ksのミリングでAl原子はCu中へ固溶したものと考えられる. 平衡状態図によるとCu中へのAlの固溶限は18at%である. 本実験ではAl₂₅Cu₇₅組成に配合しているのだから, 得られたMA粉末は非平衡なCu過飽和固溶体であるといえる.

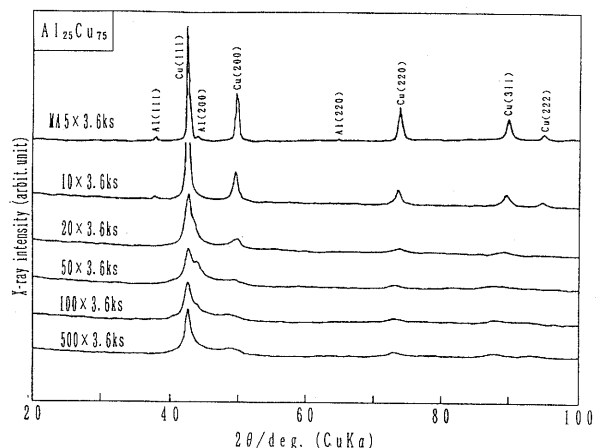


Fig.1 X-ray diffraction patterns of Al₂₅Cu₇₅ MA powders.

Al₃₀Cu₇₀組成に配合した混合粉末のMA時間に伴うX線回折パターンの変化をFig.2に示す. 20 \times 3.6ksミリングした試料においてはAlおよびCuの回折ピークに加えてこの組成での安定化合物であるAl₄Cu₉の回折ピークが現れ始める. 50 \times 3.6ksのミリングによりAlおよびCuの回折ピークは消失し, この時点でAl₄Cu₉単相となる. 500 \times 3.6ksミリングするとAl₄Cu₉に対応している回折ピークがブロード化している. すなわち, Al₃₀Cu₇₀組成の粉末は50 \times 3.6ksミリングする事により安定化合物である

Al₄Cu₉ を生成する事が明らかとなった。なお、50 × 3.6ks 以降のミリングで回折ピークがブロード化するのには MA 処理中の加工歪の導入により Al₄Cu₉ 構造が崩れてくるのが原因と考えられる。

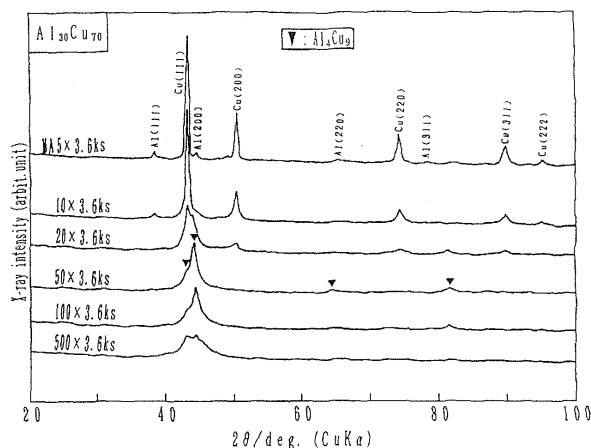


Fig.2 X-ray diffraction patterns of Al₃₀Cu₇₀ MA powders.

Al₅₀Cu₅₀ 組成に配合した混合粉末の MA 時間に伴う X 線回折パターンの変化を Fig.3 に示す。MA 時間の増加に伴い Al および Cu の各回折ピークは小さくなりブロード化している。20 × 3.6ks の MA 粉末では 2θ が 44°, 64° および 82° 付近に新たな回折ピークが認められる。50 × 3.6ks の MA 粉末では、上述の新たな回折ピークと Al(111) のそれのみとなる。

F.Li ら⁸⁾ は Al₅₀Cu₅₀ 組成粉末を MA することにより BCC 相を生成し、その回折ピーク位置は 44°, 64°, 82° であることを報告している。本実験の結果は彼らの結果と同様である。

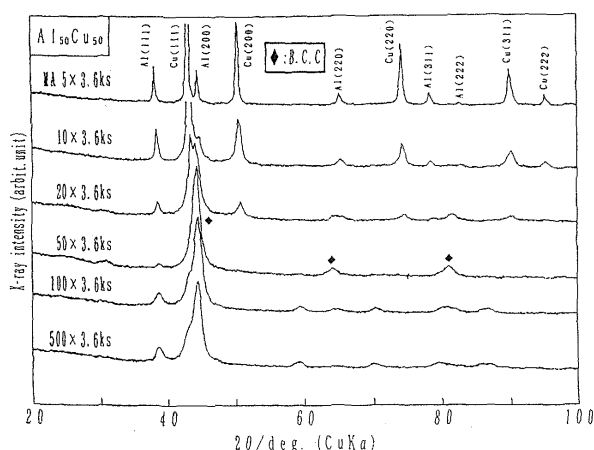


Fig.3 X-ray diffraction patterns of Al₅₀Cu₅₀ MA powders.

Al₆₇Cu₃₃ 組成に配合した混合粉末の MA 時間に伴う X 線回折パターンの変化を Fig.4 に示す。5 × 3.6ks の MA 粉末においては Al および Cu の回折

ピークが認められるが、MA 時間の増加に伴い各回折ピークは小さくなりブロード化する。50 × 3.6ks の MA 粉末では Al(111) の他に、2θ が 44°, 64° および 82° 付近に新たな回折ピークが認められる。100 × 3.6ks の MA 粉末では Al(111) の回折ピークは消失し、前述の新たな回折ピークのみとなる。この新たな回折ピークは 500 × 3.6ks の長時間 MA 粉末においても認められる。平衡状態図的には Al₆₇Cu₃₃ 組成での安定相は Al₂Cu (θ 相) 化合物であるが、これらの回折ピークは θ 相には対応していない。これらの事から、Al₆₇Cu₃₃ 組成の混合粉末は長時間の MA 処理により、この組成での安定相である Al₂Cu 化合物は生成せず、準安定な BCC 相を生成する事が明らかとなった。

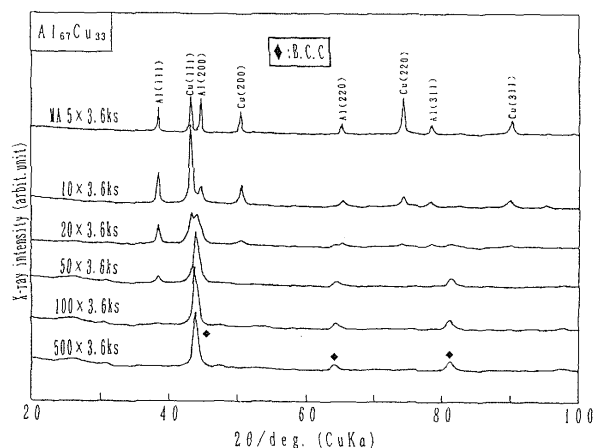


Fig.4 X-ray diffraction patterns of Al₆₇Cu₃₃ MA powders.

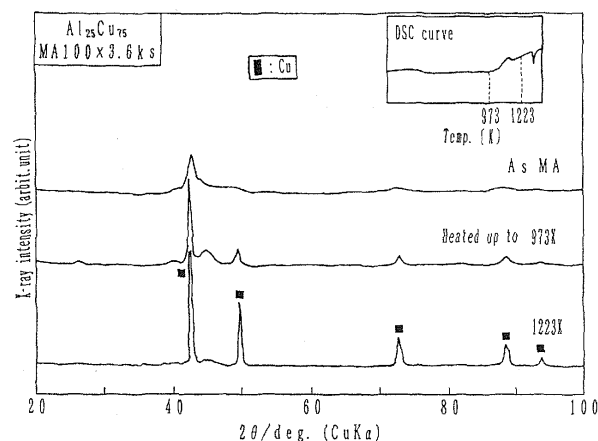


Fig.5 X-ray diffraction patterns of Al₂₅Cu₇₅ MA powder after heated up to 973K and 1223K.

3.2 MA 粉末の熱特性および加熱による相変化

Al₂₅Cu₇₅ 組成の 100 × 3.6ks MA 粉末について 973K および 1223K までの加熱を行った。DSC 熱分析結果および加熱後冷却した試料の X 線回折パターン

を Fig.5 に示す. 973K へ加熱した試料は as MA 粉末に比べて Cu の回折ピークが顕著になっている. また, 1223K への加熱により Cu の回折ピークが更に鋭くなっていることが観察される. このことから, Al₂₅Cu₇₅ 組成の 100 × 3.6ksMA 粉末は 1223K まで加熱しても Cu 過飽和固溶体のままであることが明らかになった.

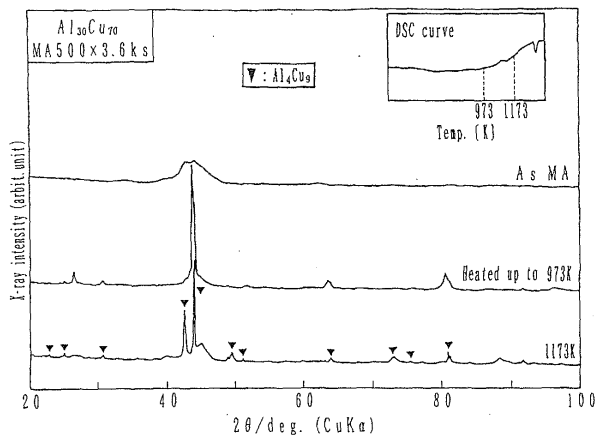


Fig.6 X-ray diffraction patterns of Al₃₀Cu₇₀ MA powder after heated up to 973K and 1173K.

Al₃₀Cu₇₀ 組成の 500 × 3.6ksMA 粉末について, 1092K 付近の小さな発熱反応開始前の 973K と反応後の 1173K までの加熱を行った. DSC 熱分析結果および加熱後冷却した試料の X 線回折パターンを Fig.6 に示す. 3.1 で示したとおり 500 × 3.6ksMA 粉末は as MA 状態ですでに Al₄Cu₉ 相を形成しているが, その XRD パターンは加工歪みによってブロード化している. 973K まで加熱したものは as MA と比較して回折ピークがシャープになっている他は特に変化は認められない. 1173K まで加熱した試料では Al₄Cu₉ の回折ピークが更にシャープになっている. このことから, 1092K 付近の小さな発熱は粒界エネルギーや転移エネルギーなどの除去に伴うものであると考えられる.

20 × 3.6ks の MA 粉末を 1173K まで加熱すると高温相と思われる相を生成したが, 500 × 3.6ks の MA 粉末を同じ 1173K まで加熱した試料は Al₄Cu₉ 単相であった. この違いは 500 × 3.6ks の長時間 MA 粉末では As MA 状態ですでに安定相である Al₄Cu₉ 相を生成している事等に起因していると考えられる.

Al₅₀Cu₅₀ 組成の 50 × 3.6ksMA 粉末について, 発熱反応開始前である 773K と反応後の 1173K までの加熱を行った. DSC 熱分析結果および加熱後冷却した試料の X 線回折パターンを Fig.7 に示す.

773K へ加熱した試料は Al₄Cu₉ 化合物相の回折ピ

ークが認められる. 1173K へ加熱した試料の回折パターンは 773K へ加熱した試料のそれと比較して回折ピークがシャープになっている他は特に変化は認められない.

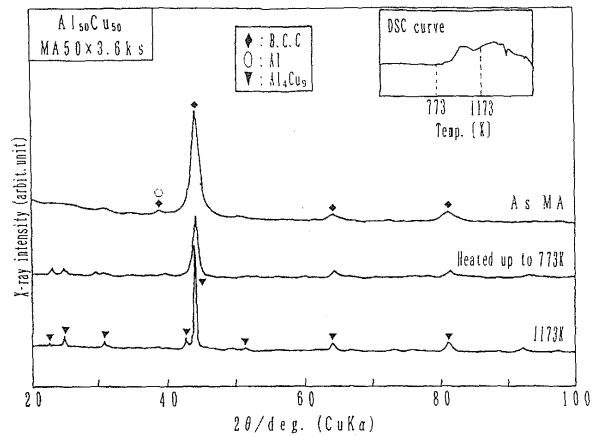


Fig.7 X-ray diffraction patterns of Al₅₀Cu₅₀ MA powder after heated up to 773K and 1173K.

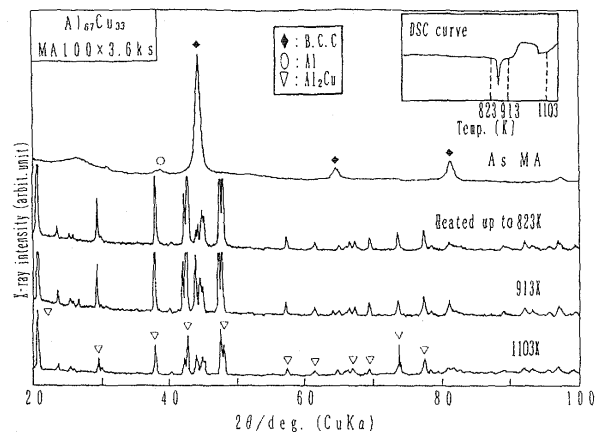


Fig.8 X-ray diffraction patterns of Al₆₇Cu₃₃ MA powder after heated up to 823K, 913K and 1103K.

Al₆₇Cu₃₃ 組成の 100 × 3.6ksMA 粉末について, 発熱反応開始前である 823K と反応後の 913K および 1103K までの加熱を行った. DSC 熱分析結果および加熱後冷却した試料の X 線回折パターンを Fig.8 に示す.

100 × 3.6ks の as MA 粉末は準安定 BCC 相及び少量の Al の 2 相混在状態である. 吸熱反応開始直前の 823K まで加熱した試料は(準安定 BCC+Al) 2 相から Al₂Cu 相へ変態しているのが認められる. DSC 熱分析の結果では 823K までは特に熱変化は起こっていないことから, as MA 粉末の BCC 相から安定 Al₂Cu 相への変態には大きな熱変化は伴わない事が明らかになった.

次に、平衡状態図から Al₂Cu の融点は 864K である事が分かる。この温度は DSC 曲線の吸熱ピーク (867.1K) に対応している事から、DSC 熱分析結果の吸熱は加熱中に生成した Al₂Cu の融解に伴うものであるといえる。913K 及び 1103K に加熱した MA 粉末の X 線回折パターンは 823K に加熱したそれと比較して特に変化は認められない。

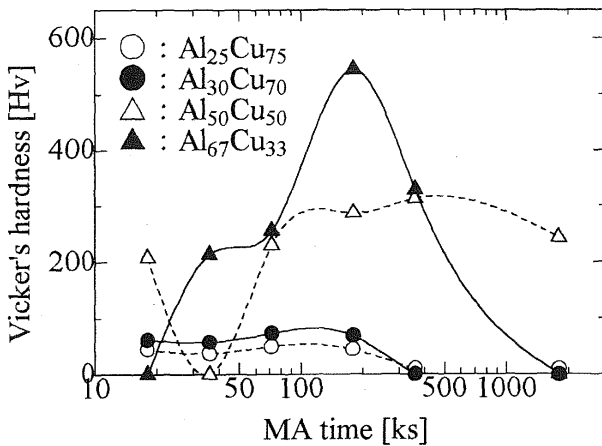


Fig.9 Vicker's hardness of sintered specimens prepared from Al-Cu MA powders. Sintering temperature is 1227K for Al₂₅Cu₇₅ and Al₃₀Cu₇₀, 1023K for Al₅₀Cu₅₀, 873K for Al₆₇Cu₃₃.

3.3 MA 粉末の焼結特性

Al-Cu 系 MA 粉末を圧粉成形後、真空炉で無加圧焼結を行った。焼結温度は Al₂₅Cu₇₅ および Al₃₀Cu₇₀ 組成については 1273K, Al₅₀Cu₅₀ 組成については 1023K, Al₆₇Cu₃₃ 組成については 873K とした。焼結時間はすべての試料において 3.6ks とし炉冷却した。得られた焼結体の硬さを Fig.9 に示す。

Al₂₅Cu₇₅ および Al₃₀Cu₇₀ 組成 MA 粉末焼結体の硬さはそれぞれ約 60Hv および 65Hv の非常に低い値である。これら焼結体の研磨後表面を SEM 観察した結果、部分的には焼結しているものの、一部 MA 粉末形状が確認できたことから、焼結が不十分であるといえる。特に 500 × 3.6ks MA 粉末については焼結は全く進んでおらず圧粉成形時のままであった。

Al₅₀Cu₅₀ 組成 MA 粉末は 10 × 3.6ks MA 粉末を除いて約 240Hv 程度の硬さが得られた。また、研磨後表面の SEM 観察の結果、Al₂₅Cu₇₅ および Al₃₀Cu₇₀ 組成の場合に比べて焼結がより進行していることが認められた。

Al₆₇Cu₃₃ 組成 MA 粉末は 50 × 3.6ks MA 粉末焼結体で 544Hv の最高硬さを示し、MA 時間が 50 × 3.6ks より短くても長くても硬さは極端に低下することが分かる。研磨後表面の SEM 観察からも 50 × 3.6ks MA 粉末焼結体はその焼結が十分に進行してお

り、組成むらやポイドのない良好な焼結組織であることが認められた。これに対して、10 × 3.6ks や 20 × 3.6ks の短時間 MA 粉末焼結体の場合はポイドが認められた。また、500 × 3.6ks の長時間 MA 粉末焼結体の場合は焼結は全く進行しておらず、圧粉成形時のままであった。なお、Al₆₇Cu₃₃ MA 粉末焼結体の X 線回折の結果、焼結後の相はこの組成での安定化合物である Al₂Cu に unknown 相が混在しているものであることが認められた。

著者はすでに Al-Ni 系 MA 粉末について、その焼結に適した MA 時間があることを報告している^{9), 11)}。本実験で Al-Cu 系においても同様の結果が得られたことから、Al 系 MA 粉末を焼結する場合には適した MA 時間が存在し、それより短くても長くても良好な焼結体は得られないことが明らかになった。

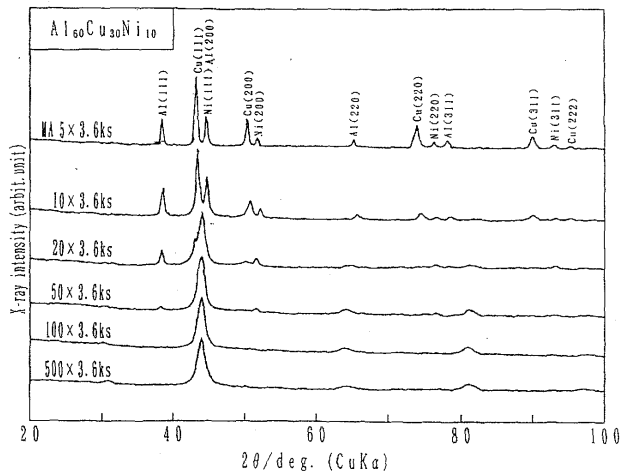


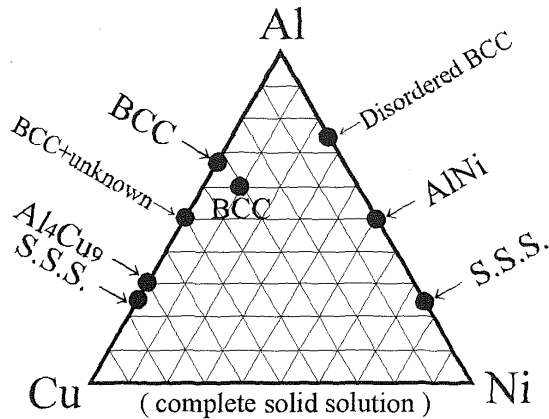
Fig.10 X-ray diffraction patterns of Al₆₀Cu₃₀Ni₁₀ MA powders.

3.4 Al-Cu-Ni 系 MA 粉末の生成相

Al₆₀Cu₃₀Ni₁₀ 組成混合粉末の MA 時間に伴う X 線回折パターンの変化を Fig.10 に示す。MA 初期段階で Cu と Ni の合金化が起こっており、20 × 3.6ks のミリングで (Cu-Ni) 固溶体と Al の混合相となる。Cu-Ni 系は全率固溶体であるために Al よりも優先的に合金化するものと考えられる。さらにミリングを続けると 2θ が 44°, 65°, 82° 付近に回折ピークが現れる。これは Al₅₀Cu₅₀ 組成の場合と同様な回折パターンであることから、Al₆₀Cu₃₀Ni₁₀ 組成混合粉末は MA により BCC 相を形成するものと思われる。

Al-Cu, Al-Ni および Al-Cu-Ni 系混合粉末を 500 × 3.6ks MA した試料の生成相を Fig.11 にまとめて示す。Al, Cu, Ni はいずれも FCC 構造であるにも関わらず、Al-rich 近傍では BCC 構造を形成する傾向がある。長時間の MA により生成する相は、その相の安定性すなわち混合のエンタルピー (ΔH) の大きさと、ミ

リングによりその構造を崩そうとするすべり変形のかねあいが大きく影響していると考えられる。今後、MA による合金化過程をさらに解明するには ΔH とすべり変形の関係について調査する必要があると思われる。



S.S.S.=Supersaturated solid solution

Fig.11 Phase observed in 500 × 3.6ks mechanically alloyed powders of Al-Cu, Al-Ni and Al-Cu-Ni systems.

4. 結言

メカニカルアロイングによる合金化の過程を系統的に解明するための基礎的知見を得る事を目的として、Al-Cu 系の種々の組成に配合した混合粉末に MA を施し、得られた MA 粉末の緒特性を調べた。得られた主な結果を組成別に記す。

4.1 Al₂₅Cu₇₅ 組成に配合した混合粉末は長時間の MA 処理により、非平衡な Cu 過飽和固溶体を生成する。この Cu 過飽和固溶体は 1223K まで加熱しても他の相への変態は起こらない安定な状態である。

Al₂₅Cu₇₅MA 粉末は 1273K, 3.6KS 保持の無加圧焼結では欠陥部や未焼結部が認められ、十分な焼結は行われない。

4.2 Al₃₀Cu₇₀ 組成に配合した混合粉末は長時間の MA 処理により低温安定相 (~ 1147K) である Al₄Cu₉ を生成する。

Al₃₀Cu₇₀MA 粉末は 1273K, 3.6ks 保持の無加圧焼結では組成の不均一や未焼結部が認められ、十分な焼結は行われない。

4.3 Al₅₀Cu₅₀ 組成の混合粉末は 50 × 3.6ks の MA 処理により、準安定な BCC 相を生成する。この

BCC 相は加熱により 1030K 付近に発熱反応を示した後 Al₄Cu₉ 相に変態する。

Al₅₀Cu₅₀MA 粉末は 1023K, 3.6ks 保持の無加圧焼結では良好な焼結組織は得られない。

4.4 Al₆₇Cu₃₃ 組成の混合粉末は長時間の MA 処理により、この組成での安定相である Al₂Cu 化合物は生成せず、準安定な BCC 相と Al の混在相を生成する。この (準安定 BCC+Al) 相の加熱による Al₂Cu 相への変態には特に熱変化は伴わない。

Al₆₇Cu₃₃MA 粉末の無加圧焼結には MA 時間 50 × 3.6ks, 焼結温度 873K, 保持時間 3.6ks の条件が適している。ただし、得られる相はこの組成での安定化合物である Al₂Cu 単相ではない。

4.5 Al₆₀Cu₃₀Ni₁₀ 組成の混合粉末は MA 処理により BCC 相を生成する。

終わりに、本研究を実施するにあたり、財団法人天田金属加工機械技術振興財団から研究助成を受けたことを記し、謝意を表します。

参考文献

- 1) C.C.Koch and M.S.Kim : J.Physique, 46 (1985), C8, 573.
- 2) E.Ivanov, T.Grigrieva, G.Golubkova, V.Boldyrev, A.B.Fasman, S.D.Mikhailenko and O.T.Kalinina : Materials Letters, 7 (1988), 51.
- 3) C.C.Koch, O.B.Cavin, C.G.McKamey and J.D.Scarbrough : Appl. Phys. Lett., 43 (1983), 1017.
- 4) A.E.Remakov, E.E.Yurchikov and V.A.Barinov : Phys. Met. Metallography, 52 (1981), 1184.
- 5) P.Pant and H.Grewe : Tech. Mitt. Krupp. Forch. Ber. Band., 38 (1980), 103.
- 6) W.Schlump and H.Grewe : New Materials by Mechanical Alloying Techniques, (1989), 307.
- 7) P.H.Shingu, B.Huang, S.R.Nishitani and S.Nasu : Trans. JIM, 29 (1988), 3.
- 8) F.Li, K.N.Ishihara and P.H.Shingu : Metallurgical Transactions A, 22A (1991), 2849.
- 9) 志賀, 五日市, 梅本, 岡根 : 粉体および粉末冶金, 38 (1991), 963.
- 10) 志賀, 五日市, 梅本, 岡根 : 粉体および粉末冶金, 38 (1991), 967.
- 11) 志賀, 五日市, 梅本, 岡根 : 粉体および粉末冶金, 38 (1991), 971.