

Al-Cu-Ni系のメカニカルアロイング

新居浜工業高等専門学校 材料工学科

助手 志賀信哉

(平成3年度奨励研究助成 AF-91025)

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⁾⁻⁴⁾、準安定相²⁾などの非平衡相等が固相反応で得られることが近年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⁵⁾⁻⁷⁾。このようにMA法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。

本研究では、平衡状態で多くの金属間化合物を生成し、両金属元素ともに広く工業界で使われている事あるいは安価で入手できる事等からAl-Cu系を取り上げた。我々は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、得られた試料の諸特性を調べた。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 $177\mu\text{m}$ 以下、純度99.9%以上)、Cu粉末(粒径 $74\mu\text{m}$ 以下、純度99.9%以上)およびNi粉末(粒径 $63\mu\text{m}$ 以下、純度99.9%以上)をAl₂₅Cu₇₅、Al₃₀Cu₇₀、Al₅₀Cu₅₀、Al₆₇Cu₃₃およびAl₆₀Cu₃₀Ni₁₀(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 $1.7 \times 10^{-3}\text{m}^3$ 、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 $95 \pm 1\text{rpm}$ の回転数で種々の時間(5×3.6ks~500×3.6ks)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、MA粉末の焼結特性を知るために、室温で約200MPaの圧力下で30s保持することにより作製した圧粉成形体($\phi 13 \times$ 約1mm)を真空炉に挿入し、排気した後で所定温度に加熱し3.6ks保持後炉冷却した。得られた焼結体の研磨後の硬さ測定を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 ミリング後の生成相

3.1.1 Al₂₅Cu₇₅組成

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20×3.6ks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500×3.6ks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 $50 \times 3.6\text{ks}$ 以上ミリングした試料では0.37nmの一定値であった。理論的にはAl₂₅Cu₇₅組成でのCuの格子定数は0.3725nmであり、 $50 \times 3.6\text{ks}$ 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。この事から $50 \times 3.6\text{ks}$ のミリングでAl原子は全て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ため、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。

3.1.2 Al₃₀Cu₇₀組成

Al₃₀Cu₇₀組成粉末のMA時間に伴うX線回折パターンの変化をFig. 2に示す。 $20 \times 3.6\text{ks}$ 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のAl₄Cu₉の回折ピークが現れ始める。 $50 \times 3.6\text{ks}$ 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。 $500 \times 3.6\text{ks}$ ミリングした試料はAl₄Cu₉に対応している回折ピークがブ

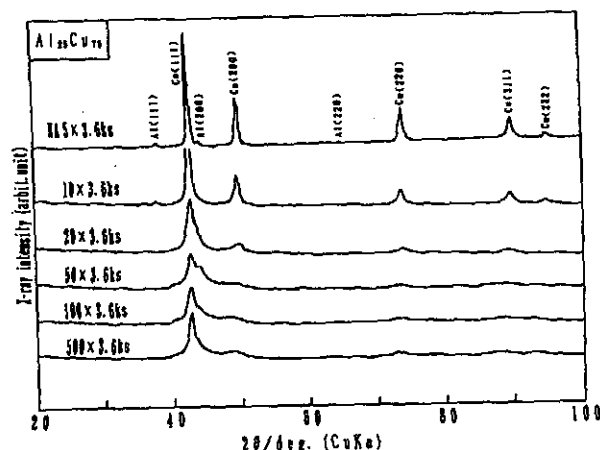


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of mechanically alloyed Al₂₅Cu₇₅ powders for various milling time.

ロード化している。すなわち Al₃₀Cu₇₀ 組成の粉末は 50 × 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。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。

3. 1. 3 Al₅₀Cu₅₀ 組成

Al₅₀Cu₅₀ 組成粉末の 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。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°、81° 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。

しかし、100 × 3.6ks および 500 × 3.6ks の MA 粉末になると上述の BCC 構造のものではない新たな回折ピークが認められる。これらの回折ピークについては、現時点では同定できていない。

3. 1. 4 Al₆₇Cu₃₃ 組成

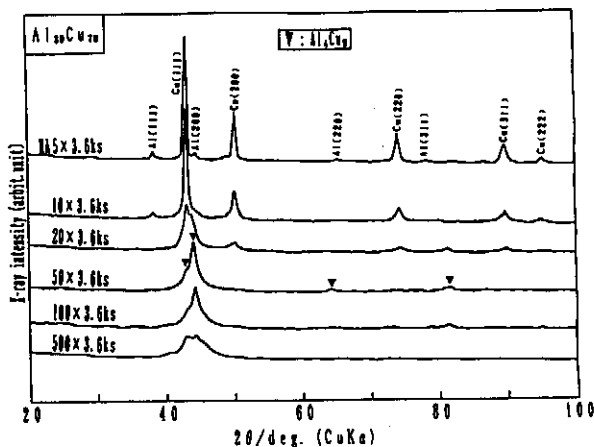


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of mechanically alloyed Al₃₀Cu₇₀ powders for various milling time.

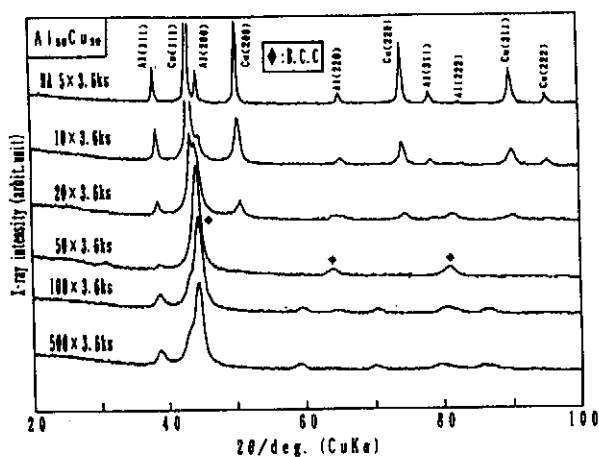


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of mechanically alloyed Al₅₀Cu₅₀ powders for various milling time.

Al₆₇Cu₃₃ 組成粉末の 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 時間の増加とともに各回折ピークはブロード化する。50 × 3.6ks の MA 粉末では、Al (111) の他に、2θ が 44.2、64.2 および 81.3 度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。これらの回折ピーク位置は Al₅₀Cu₅₀ 組成の MA 粉末で認められたものと同じであり、F. Li ら⁸⁾ の報告と同じ結果である。したがって 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。

3. 2 MA 粉末の熱特性および加熱後の相変化

3. 2. 1 Al₂₅Cu₇₅ 組成

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の試料の 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。我々は、10 × 3.6ks の MA 粉末を加熱すると (Cu 固溶体 + Al₄Cu₉) 2 相組織を生成することを確認しているが、100 × 3.6ks の MA 粉末は as MA 状態と同じ Cu 過飽和固溶体のままである事が明らかとなった。

この事により長時間 MA により生成した Cu 過飽和固溶体は、平衡状態図的には非平衡相であるが、1223K への加熱では相変化は起こらないほどの安定な状態であることが判明した。

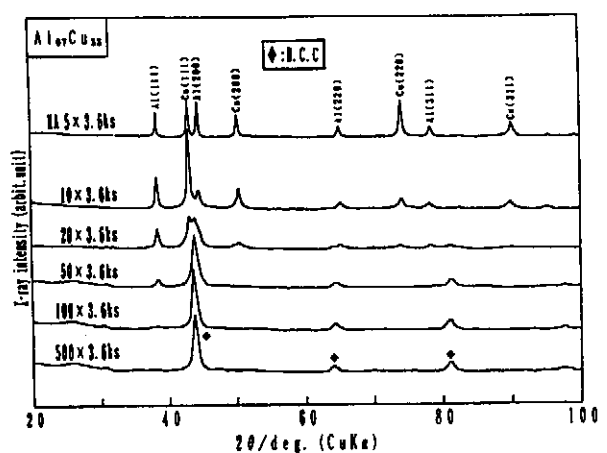


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of mechanically alloyed Al₆₇Cu₃₃ powders for various milling time.

3. 2. 2 Al₃₀Cu₇₀ 組成

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の試料の X 線回折パターンを Fig. 6 に示す。500 × 3.6ksMA 粉末は as MA 状態ですでに Al₄Cu₉ 相を形成しているが加工歪によってブロード化しているものである。973K まで加熱した試料は as MA 粉末と比較して回折ピークがシャープになっている事以外は特に変化は見られない。1173K まで加熱した試料では Al₄Cu₉ の回折ピークがさらにシャープになっている。この事から、1092K 付近の小さな発熱は粒界エネルギーや転位エネルギー等の非化学的エネルギーの除去に伴うものである事が分かる。

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 単相である。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

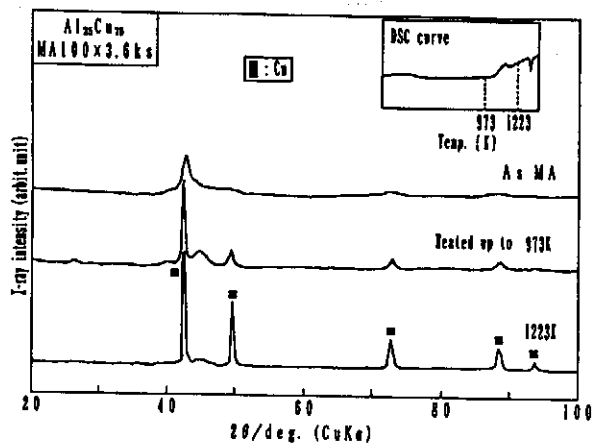


Fig. 5 X-ray diffraction patterns of 100 × 3.6ks mechanically alloyed Al₂₅Cu₇₅ powders after heated up to 973K and 1223K.

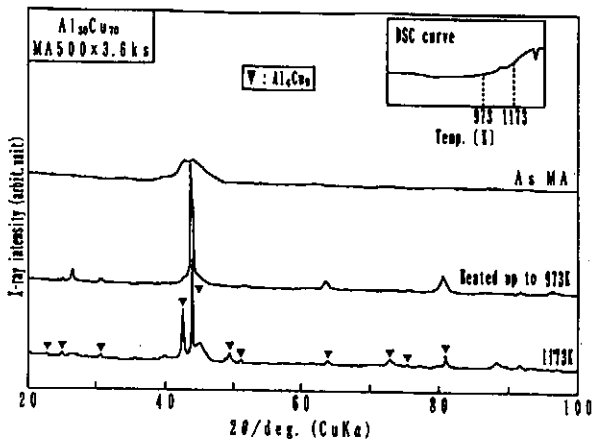


Fig. 6 X-ray diffraction patterns of 500 × 3.6ks mechanically alloyed Al₃₀Cu₇₀ powders after heated up to 973K and 1173K.

安定相である Al₄Cu₉ 相を生成している事に起因していると考えられる。

3. 2. 3 Al₅₀Cu₅₀ 組成

Al₅₀Cu₅₀ 組成の 50 × 3.6ksMA 粉末について、発熱反応の開始前である 773K および反応終了後の 1173K までの加熱を行った。DSC 熱分析結果および加熱後の試料の 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。

3. 2. 4 Al₆₇Cu₃₃ 組成

Al₆₇Cu₃₃ 組成の 100 × 3.6ksMA 粉末について、吸熱反応開始前である 823K、反応終了後の 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の試料の 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 相および少量の Al の 2 相組織である。吸熱反応開始直前の 823K への加熱ですでに (準安定 BCC +

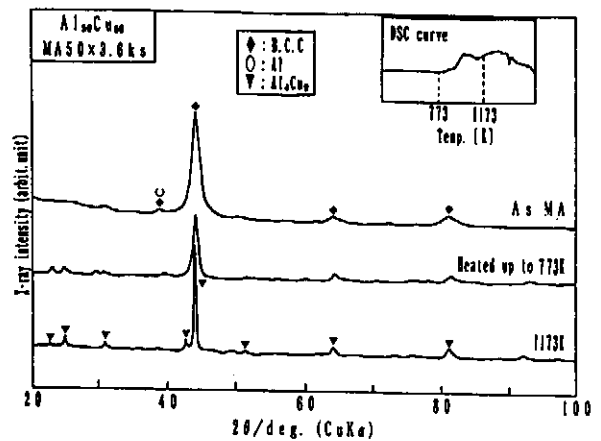


Fig. 7 X-ray diffraction patterns of 50 × 3.6ks mechanically alloyed Al₅₀Cu₅₀ powders after heated up to 773K and 1173K.

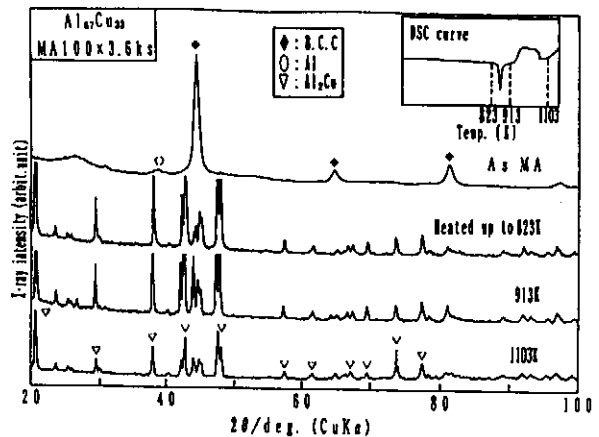


Fig. 8 X-ray diffraction patterns of 100 × 3.6ks mechanically alloyed Al₆₇Cu₃₃ powders after heated up to 913K and 1103K.

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事からas MA粉末のBCC相は極めて不安定であり、準安定BCC相→安定Al₂Cu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。平衡状態でのAl₂Cuの融点は864Kであるが、この温度はDSC曲線の吸熱ピーク温度(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および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。

3.3 MA粉末の焼結特性

種々の時間MAした混合粉末を圧粉成形後、真空炉にて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および約65Hvの非常に低い値にとどまった。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500×3.6ksMA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10×3.6ksMA粉末を除いて約

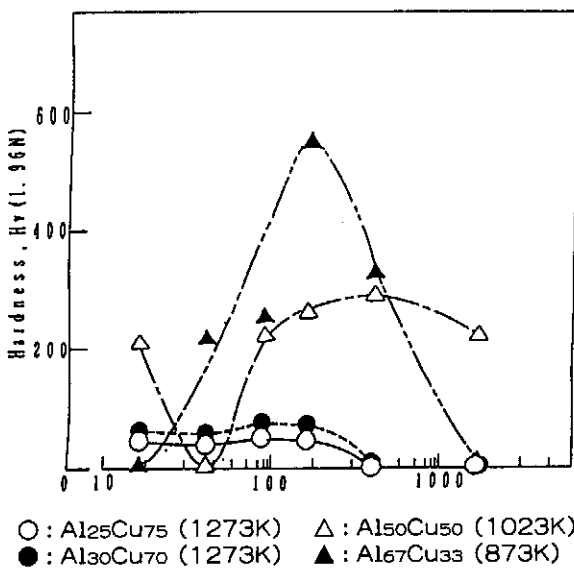


Fig. 9 Vicker's hardness of sintered specimens prepared from mechanically alloyed Al-Cu system powders. Sintering temperature is 1273K for Al₂₅Cu₇₅ and Al₃₀Cu₇₀, 1023K for Al₅₀Cu₅₀, 873K for Al₆₇Cu₃₃.

250Hv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MA粉末の場合に比べて焼結は進んでいることが認められた。

Al₆₇Cu₃₃組成MA粉末は50×3.6ksMA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、硬さは極単に低下する事が分かる。研磨後表面のSEM観察からも50×3.6ksMA粉末焼結体は焼結が十分に進行しており、組成ムラやボイドの無い良好な焼結組織であることが認められた。10×3.6ksや20×3.6ksの短時間MA粉末焼結体の場合はボイドが認められた。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んでおらず圧粉成形時のままであった。

我々はAl-Ni系について焼結に適したMA時間があることを報告している⁹⁾⁻¹¹⁾。本実験でも同様の結果が得られたことから、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となった。

3.4 Al-Cu-Ni3元素のMA

Al₆₀Cu₃₀Ni₁₀組成粉末の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MAで(Cu-Ni)固溶体とAlの混合相となる。Cu-Ni系は全率固溶であるためにAlよりも優先的に合金化するものと思われる。さらにミリングを続けると2θ = 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組成の混合粉末をMAするとBCC相を形成することが明らかになった。

Al-Cu、Al-Ni⁹⁾⁻¹¹⁾およびAl-Cu-Ni系の混合粉末を500×3.6ksMAした後の生成相をFig. 11に示す。Al、Cu、NiいずれもFCCであるにもかかわらず、Al-rich近傍ではBCCを形成する傾向がある。

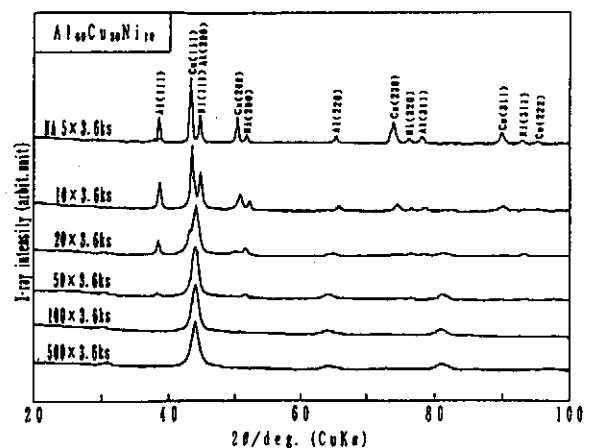


Fig. 10 X-ray diffraction patterns of mechanically alloyed Al₆₀Cu₃₀Ni₁₀ powders for various milling time.

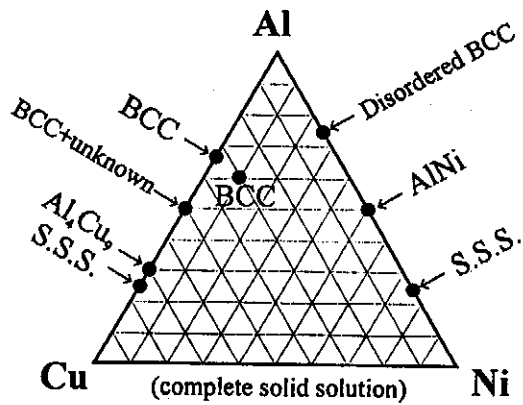


Fig. 11 Phase observed after 500×3.6 ks mechanically alloyed powders for Al-Cu, Al-Ni and Al-Cu-Ni systems.

MA 過程中にはミリング媒体であるボールの衝突により強制的にすべり変形が起っていると考えられる。このため複雑な結晶構造をMAにより形成することは困難であることが予想できる。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、その構造を崩そうとする力すなわちすべり変形応力との兼ね合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解明するためには ΔH とすべり変形応力の関係を明らかにすることが有効である。

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系およびAl-Cu-Ni系の混合粉末にMAを施し、得られたMA粉末の諸特性を調べた。また、MA粉末の真空無加圧焼結も行った。主な結果を組成別に記す。

4.1 Al₂₅Cu₇₅組成

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ず、かなり安定な状態である。

4.2 Al₃₀Cu₇₀組成

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。このAl₄Cu₉相は1173Kまで加熱しても相変化は起こらない。

4.3 Al₅₀Cu₅₀組成

Al₅₀Cu₅₀組成の混合粉末は、 50×3.6 ksのMA処理により、準安定なBCCを生成する。さらに長時間のMA処理に

よりこのBCC構造は現時点では同定できていない別の相に変化する。MA処理により生成した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。

4.4 Al₆₇Cu₃₃組成

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。また、(準安定BCC + Al)の2相からAl₂Cu相への変態には特に熱変化は伴わない。焼結に適したMA時間は180ksである。

4.5 Al₆₀Cu₃₀Ni₁₀組成

Al₆₀Cu₃₀Ni₁₀組成の混合粉末は、MAによりBCC相を生成する。

謝辞

本研究を実施するにあたり、天田金属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.