

メカニカルアロイング法による Al-Mg-遷移金属けい化物系材料の組織と機械的性質

菅 又 信 (機械工学科)

1. 緒言

新しい合金化法として注目されているメカニカルアロイング(MA)によると、異種材料を固相状態で均一に混ぜ合わせることができる。すなわち、軟質のマトリックス粉末と固い化合物粉末の組合わせで、粉末に大きな機械的エネルギーを加えながらボールミル処理すると、化合物粉末が碎かれてマトリックス中に微細に分散した粉末が得られる。このようなMA粉末では、高密度な転位組織の導入、化合物粒子の反応面積の増大、拡散距離の短縮によって、マトリックスと化合物との間で固相反応が促進されて、より熱力学的に安定な化合物がより微細にかつ均一に生成することが期待される。この固相反応を利用した反応ミリング法によって高強度アルミニウム合金¹⁾およびマグネシウム合金²⁾を創製する試みが報告されている。

本研究では、Al粉末をマトリックスとして、Mg粉末および遷移金属けい化物粉末(FeSi_2 , NbSi_2 , Ni_2Si)を添加してMA処理を行い、マトリックス粉末中に金属けい化物粒子を微細に分散させる。添加したMgはMA処理によって容易にAl中に固溶することから³⁾、MA処理中またはその後の加熱により添加した金属けい化物とAl-Mg合金との間で起きる固相反応によって、微細な化合物粒子の生成を狙っている。すなわち、固相反応によって遷移金属けい化物は分解して、遊離した遷移金属はAlと反応して、アルミナ化合物を生成する。また、遊離したSiは溶質Mgと反応して Mg_2Si を生成することが予想される。このような固相反応によって生成する化合物の微細分散による大きな分散強化によって、高温でも強度低下の少ない高比強度材料の創製を目指している。

得られたMA粉末をホットプレス(以後HP)と熱間押出しによって固化成形して、MA処理中およびその後の加熱による化合物の生成を明らかにすると

もに、P/M材の機械的性質を評価した。

2. 実験方法

Table 1 Composition of tested alloys

designation	composition (at%)
Al-Mg-FeSi ₂	Al-8Mg-6FeSi ₂
Al-Mg-NbSi ₂	Al-8Mg-6NbSi ₂
Al-Mg-Ni ₂ Si	Al-8Mg-12Ni ₂ Si

本研究で対象とした合金の配合組成をTable 1に示す。Al-8at%Mg-4at%SiとなるようにMgと金属けい化物を添加した。原料粉末は1チャージ分700gとして、マトリックスとなるAl粉末(粒径:約20 μm)にMg粉末(粒径:約50 μm)と金属けい化物粉末を添加して、アトライター型ボールミルによって、Arガス雰囲気中で30時間のMA処理を行った。焼付き防止のため、MA中は少量のメタノールを一定時間毎に合計で50ml注入した。得られたMA粉末をAl円筒缶に充填し、冷間プレスによって圧粉体とした。圧粉体を673Kで1時間の真空脱ガス処理した後、加圧(100MPa \times 1h)してHP体とした。その後、予備加熱(673K \times 0.5h)したHP体を673Kで押し出し比25:1の条件で熱間押し出しして直径7mmのP/M材とした。MA粉末の形状を走査型電子顕微鏡で観察した。また、押し出しま材および873Kで2時間加熱したP/M材の組織を光学顕微鏡で観察した。MA粉末およびP/M材とする固化成形過程、さらにP/M材を加熱した時の構成相をX線回折で同定した。P/M材の等時加熱に伴う硬さを測定した。また、押し出したままのP/M材から、標点間距離が20mm、平行部直径が3mmの引張試験片を作製し、引張速度3mm/min(初期ひずみ速度 $2.5 \times 10^{-3}\text{s}^{-1}$)で、常温および高温(473K, 573K)において各5本以上の試験片を用いて引張試験を行い、その平均値で引張特性値を求めた。また、P/M材から直径が4mmで高さが12mmの試験片を作製して、室温における圧縮試験を行っ

て、圧縮0.2%耐力を求めた。

3. 実験結果と考察

3.1 構成相の同定

X線回折による構成相の同定の一例として、Al-Mg-NbSi₂系のMA粉末および固化成形した段階のX線回折パターンをFig.2に示す。Table 2には各系におけるMA粉末および固化成形後のX線回折ピークから同定した構成相をまとめて示す。MA粉末では、すべての系で添加した金属けい化物からの回折線が検出されて、固相反応は認められなかった。また、Mgからの回折ピークが見られないことから、Al回折線の角度が低角度側へずれていることから、MgはAl中に固溶したことがわかる。Al-Mg-FeSi₂系のHP体では、熱力学的に安定なMg₂Siからの回折線が検出されてFeSi₂の一部が分解したと思われる。また、Al-Mg-Ni₂Si系では、Ni₂Siの一部が分解してMg₂Siとアルミナ化合物であるAl₃Niの生成が認められた。なお、HP体とすることによってすべての系においてMgOの生成が認められた。MgOの生成をもたらす酸素の主たる供給源は、助剤のメタノールの分解によると判断している。

押出しまま材では、熱間押し出しにおける加熱温度がHP温度と同じであるため、構成相の変化はほとんど見られなかった。しかし、873Kで2h加熱したP/M材では、Al-Mg-NbSi₂系において添加したNbSi₂の大部分が分解して、Al₃NbおよびMg₂Siからの回折強度が明瞭に増加していた。また、単体のSiからの回折線が認められた。しかし、添加したNbSi₂はわずかであるが残留しており、この加熱条件では完全に分解するには至らなかった。Al-Mg-FeSi₂系の焼なましたP/M材では、添加したFeSi₂から回折ピークが認められず、遊離したSiからの回折線が検出されるとともに、生成したMg₂Siの回折強度が高くなった。また、3元化合物のAl₃Fe₂Siと同定した回折線が検出された。Al-Mg-FeSi₂系では、複雑な反応過程を経ていることが予想され、添加したFeSi₂が焼なましによってAlと反応を起こしてAl₃Fe₂Siを生成したと思われる。すなわち、遊離したSiとMgが反応してMg₂Siの生成量を増加させるが、MgOが生成してMgが不足するため、過剰となるSiは単体で存在している。Al-Mg-Ni₂Si系では、添加したNi₂Siから

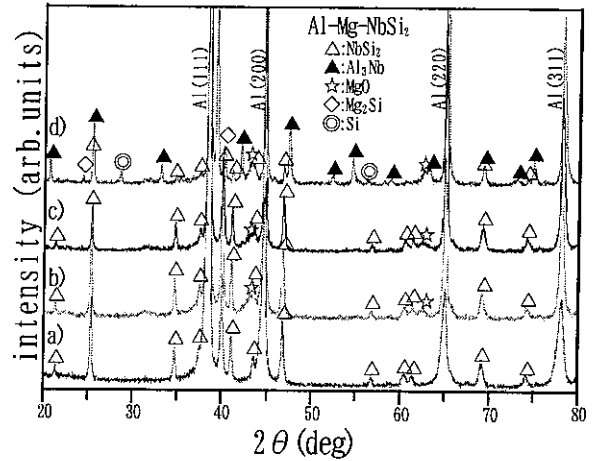


Fig.2 XRD patterns of Al-Mg-NbSi₂ system
a) as-MA powder, b) as-hot pressed,
c) as-extruded, d) annealed at 873K for 2h

Table 2 Constituent phases identified by XRD in mechanically alloyed materials at various thermal stages.

Material	As-MA powder	As-hot pressed	As-extruded	Annealed at 873K for 2h
Al-Mg-FeSi ₂	Al, FeSi ₂	Al, FeSi ₂ , Mg ₂ Si, MgO	Al, FeSi ₂ , Mg ₂ Si, MgO	Al, Si, Al ₃ Fe ₂ Si, Mg ₂ Si, MgO
Al-Mg-NbSi ₂	Al, NbSi ₂	Al, NbSi ₂ , MgO	Al, NbSi ₂ , MgO	Al, NbSi ₂ , Mg ₂ Si, Al ₃ Nb, MgO, Si
Al-Mg-Ni ₂ Si	Al, Ni ₂ Si	Al, Ni ₂ Si, Mg ₂ Si, Al ₃ Ni, MgO	Al, Ni ₂ Si, Mg ₂ Si, Al ₃ Ni, MgO	Al, Si, Mg ₂ Si, Al ₃ Ni, MgO, unknown phase

の回折線は検出されず、ほぼ完全に分解したことがわかる。遊離したNiとSiがそれぞれAlとMgと結合して、アルミナ化合物Al₃NiとMg₂Siの回折強度の増加が明瞭に認められ、Mgと反応しなかった過剰なSiが存在している。また、同定できないいくつかの回折ピークが認められた。

3.2 MA粉末の形状

30時間のMA処理をした粉末の形状観察の一例として、Al-Mg-NbSi₂系粉末のSEM像をFig.3に示す。MA処理では粉末の破碎と接合の繰返しから、粒径が10μm程度の粉末と、数μm程度まで微細に粉碎された粉末が混在していることが認められる。他の系においても同様に微細なMA粉末が得られた。

3.3 押しP/M材の組織

Fig.4 に光学顕微鏡観察による Al-Mg-NbSi₂系の押し出したままのP/M材、および873Kで2時間加熱したP/M材の組織を示す。a)の押し出されたまま材では、微細な分散物がAl中に均一に分布した組織が観察された。また、少量であるがNbSi₂と思われる5μm程度の化合物が不均一に分散している。b)の873Kで2時間加熱したP/M材では、加熱による分散粒子の粗大化が顕著に見られた。なお、これらの分散物の個々についての成分は明らかではない。他の系においても微細な粒子の分散が観察された。

3.4 MA粉末および固化成形体の硬さ

Fig.5 にMA粉末、HP体および押し出されたまま材の硬さを示す。なお、MA粉末をフェノール樹脂に固定して硬さを測定した。MA粉末では、すべての系においてFig.3で認められた粉末の微細化に伴い、170~180HV程度の硬さが得られた。HP体とすると、すべての系において、MA粉末に比べて30~60HV程度の硬さの低下が認められた。この軟化は、ホットプレスにおける加熱によって、加工硬化しているMA粉末の回復および再結晶化が進行したためと思われる。押し出されたまま材では、HP体に比べて70~100HV程度の硬さの増加が見られ、すべての系においてMA粉末よりも高い硬さを示した。なお、Al-Mg-Ni₂Si系が最も硬い258HVを示した。これは、添加したNi₂Siが完全に分解して、アルミナイド化合物Al₃Niが多量に生成したためと判断している。いずれの系においてもP/M材の硬さが増加するのは、Table 2に示した固相反応の進行による化合物の生成量の増加と熱間押し出によって十分な緻密化が達成されたことによると思われる。

3.5 P/M材の引張特性値

押し出したままのP/M材の室温および高温における引張強さと伸びをそれぞれFig.6とFig.7に示す。室温における引張強さは、Al-Mg-NbSi₂系で770MPaと最も高い引張強さを示し、同等の硬さを示したAl-Mg-FeSi₂系においても760MPaと高い引張強さを示した。しかし、最も硬い258HVを示したAl-Mg-Ni₂Si系では、弾性域で破断したため、他の系に比べて室温における引張強さが低く、硬さに見合った強度が発揮されていない。すべての系において、試験温度

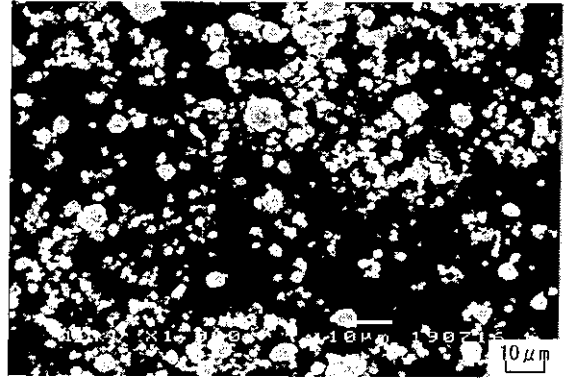


Fig.3 SEM image of Al-Mg-NbSi₂ powders after 30h MA.

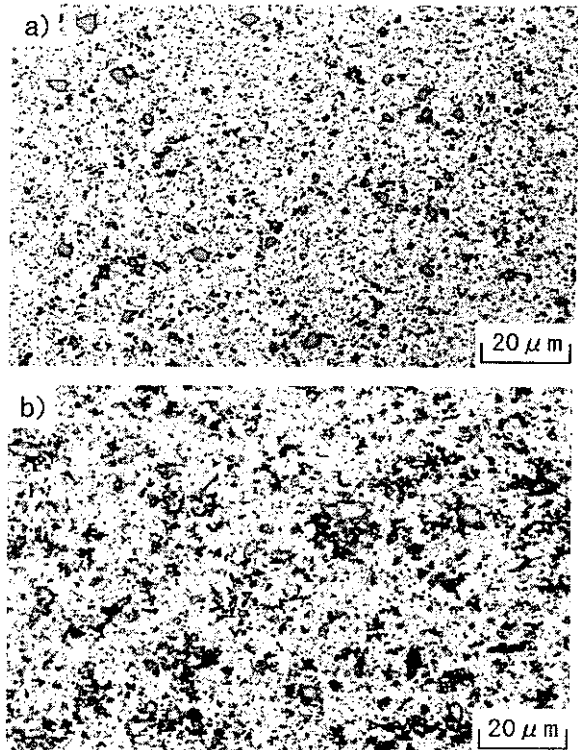


Fig.4 Optical micrographs of P/M materials of Al-Mg-NbSi₂ system
a) as-extruded, b) annealed at 873K for 2h.

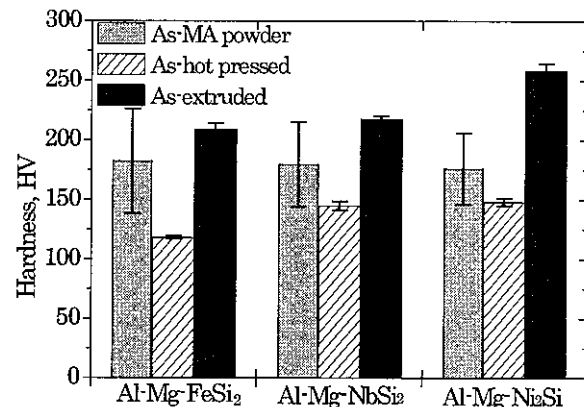


Fig.5 Hardness of as-MA powder, as-hot pressed and as-extruded P/M materials

の上昇に伴い引張強さが低下するが、伸びがやや増加する 473K では、Al-Mg-Ni₂Si 系が 500MPa に近い引張強さを示している。他の系を含めて 473K で 400MPa 以上、573K においても 250MPa 以上の引張強さであり、優れた高温強度特性を有していることが明らかである。各系とも室温では 1% 以下の伸びであり、極めて脆性的に破断した。高温においても 2% 程度の伸びであり極めて延性が低い。

3.6 P/M 材の圧縮強さ

押し出したままの P/M ざいの室温における圧縮 0.2% 耐力を Fig. 8 に示す。Fig. 6 の引張強さに対応して Al-Mg-FeSi₂ 系と Al-Mg-NbSi₂ 系の圧縮強さは同程度の 750MPa である。引張試験では弾性変形中に破断した Al-Mg-Ni₂Si 系は 800MPa を超える高い圧縮耐力を示した。

4. まとめ

Al 粉末をマトリックスとして、Mg 粉末および遷移金属けい化物(FeSi₂, NbSi₂, Ni₂Si)の粉末を添加して MA 処理を行い、得られた MA 粉末を固化成形した。MA 粉末および固化成形体の諸性質をしらべた結果の要約を以下に示す。

1) 30 時間の MA 処理中に Mg は Al 中に固溶することが全ての系において確認された。

2) すべての系において、添加した遷移金属けい化物は MA 処理後の固化成形時の加熱により固相反応を起こして分解して、遊離した遷移金属によってアルミナ化合物(Al₃Nb, Al₃Ni)または、3 元化合物の Al₃Fe₂Si が生成した。P/M 材をさらに加熱すると固相反応が促進した。また、遊離した Si は Al 中の溶質 Mg と反応して Mg₂Si を生成した。MA 助剤のメタノール中の酸素と Mg が反応して MgO が生成して Mg が不足するために、過剰となった Si が固化成形体中に単体で存在していた。

3) 室温での引張強さは、Al-Mg-NbSi₂ 系で 772MPa、Al-Mg-FeSi₂ 系で 759MPa の優れた強度特性を示した。また、473K と 573K でもそれぞれ 400MPa 以上と 250MPa 以上の高い高温強度を発揮した。室温での伸びは、すべての系で 1% 以下、高温 573K においても 2% 程度と低い伸びを示した。弾性域で破断したために、硬さに見合った引張強さが得られなかった Al-Mg-Ni₂Si 系の圧縮 0.2% 耐力は 800MPa を超える

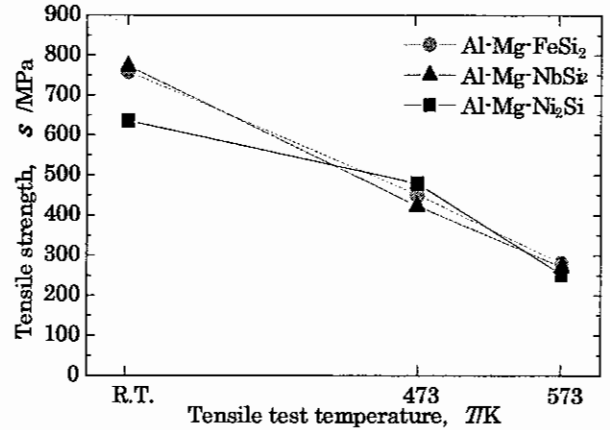


Fig.6 Tensile strength of P/M materials at various temperatures.

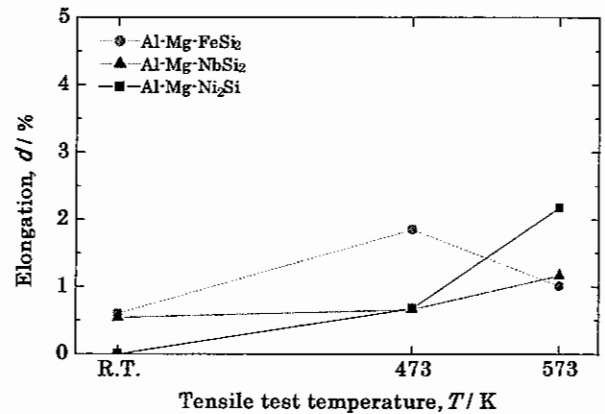


Fig.7 Elongation of P/M materials at various temperatures.

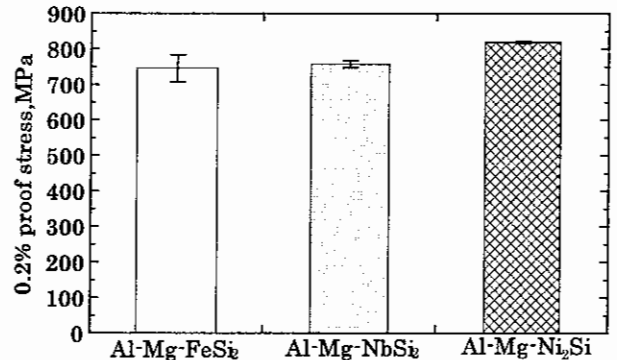


Fig.8 Compressive 0.2% proof stress of P/M materials at room temperature

最も高い強さであった。

参考文献

- 1) 大久保 守, 菅又 信, 金子純一: 粉体および粉末冶金, 46(1999), 1303.
- 2) 山崎晃弘, 金子純一, 菅又 信: 軽金属, 52(2003), 421.
- 3) J. S. Benjamin and R. D. Schelleng: Metall. Trans., 12A(1981), 1827.