

Al-Mn-B 系のメカニカルアロイング

日大生産工(院) ○北澤 諭

日大生産工 菅又 信, 金子 純一, 久保田 正広

1. 緒言

Al-Mn 合金(3000 系)は,析出粒子の大きさや分散度を調整することにより様々な軟化特性や結晶粒度の制御が可能であり, 適度な強度と成形性を有するなどの特徴があげられる. また遷移金属の中で Mn は, 比較的 Al に対する固溶限が大きくメカニカルアロイング(MA)によって固溶限が拡大することも考えられる.

B および B₄C の硬さはそれぞれ 2400HV, 4200HV と非常に硬い. また B には, 中性子を吸収する性質があり, 原子力関係の材料に使われている. B および B₄C は非常に融点が高く, 溶解による Al との合金化は困難である.そこで MA 法を用いた. MA 法は固相状態のまま複合材料の作製が可能であり, 特に融点差のある Al 合金とセラミックスの複合化など容易に行うことができる.

粉末を固化成形する方法に放電プラズマ焼結(以下 SPS)法がありパルス通電法あるいはパルス通電加圧焼結法とも呼ばれ, 固体圧縮とパルス通電焼結技術でエネルギー制御性に優れ, 均質でバラツキのない焼結体を短時間に作製可能な新しい焼結法のひとつとして注目されている.

本研究では, 純 Al 粉末に純 Mn 粉末と硬質な B 粉末あるいは B₄C 粉末を添加した混合粉末を MA 処理した. 得られた MA 粉末から熱間押出しと SPS により粉末冶金材料を作製し, その機械的性質を明らかにすることを目的とした.

2. 実験方法

2.1 原料と配合組成

Table 1 に本研究の試料の配合組成, MA 条件および熱間押出しによって作製した P/M 材の密度を示す. スタート材には, 純 Al および純 Mn の粉末を用いた. 添加する B 粉末および B₄C 粉末の添加量は, 10at% および 20at% である.

2.2 MA 処理および P/M 材, SPS 体の作製

MA 処理には乾式アトライター型ボールミルを用

Table 1 Composition for mechanical alloying.

| Designation | Material | | MA time(h) | Density(Mg/m ³) |
|-------------|-------------|----------------------|------------|-----------------------------|
| | matrix | compound(at%) | | |
| AM | Al-2mass%Mn | | 24 | 2.772 |
| 1AMB | | 10B | | 2.686 |
| 2AMB | | 20B | | 2.655 |
| 1AMBC | | 12.5B ₄ C | | 2.722 |
| 2AMBC | | 25B ₄ C | | 2.696 |

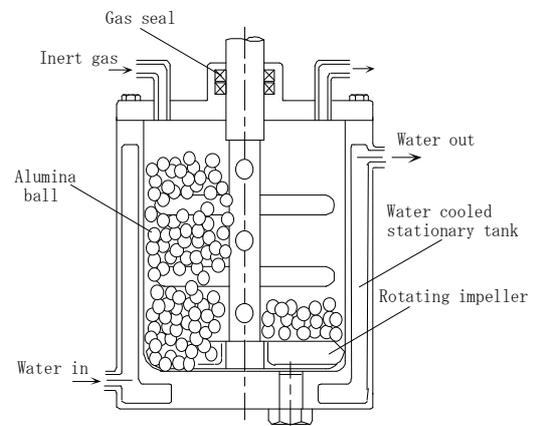


Fig.1 Schematic illustration of attritor type ball mill.

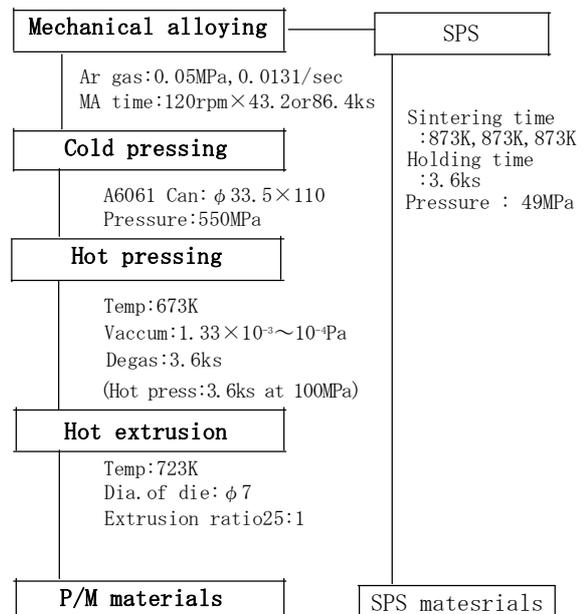


Fig.2 Consolidation processes of P/M extruded and SPS materials.

Mechanical alloying of Al-Mn-B systems.

Satoshi KITAZAWA, Makoto SUGAMATA, Junichi KANEKO and Masahiro KUBOTA

いた。Fig.1 にボールミルの概略図を示す。容量 5000cc のタンク内に、直径 10mm のアルミナボールを 9.3kg および原料粉末 1 チャージ分(700g)を装入した。タンク外部を水冷し、酸化防止のために Ar ガスを流しながら、インペラー回転数 120rpm で 24h の MA 処理した。また粉末の焼付き防止のミリング助剤として、メタノールを一定時間ごとに注入した。1 チャージあたりに注入したメタノールの総量は、43ml である。

Fig.2 に P/M 材と SPS 体の作製工程図を示す。得られた MA 粉末は Ar ガス雰囲気中で Al 円筒管に充填し、直径 34mm の金型に装入し、45ton の負荷を 1 分間保持する冷間プレスによって圧粉体とした。この状態では、粉末の充填密度が約 70% であり、粉末表面に吸着ガスや吸着水分を除去するために 673K で真空脱ガス処理を行った。その後 100MPa, 673K で真空ホットプレスによりホットプレス体を作製した。次にホットプレス体を空気炉で 30min 予備加熱した後、押出温度 723K, ダイスイ径 7mm, ラム移動速度 5mm/min, 押し出し比 25 : 1 の熱間押出加工によって、直径 7 mm の P/M 材を作製した。

MA 粉末を大気中で徐々に酸化させた後、SPS 用の ϕ 20mm および ϕ 30mm のグラファイト製の焼結ダイスに充填する。真空度 50Pa 程度のチャンバー内で一段加圧方式により SPS 焼結した。焼結温度を 873K, 保持時間を 3.6ks, 加圧力を 49MPa とした。

2.3 材料評価

MA 粉末と P/M 材および SPS 体の焼きなましによる硬さの変化を調べるために 473K, 573K, 673K, 773K, 873K で 2h の等時加熱後、大気中で徐冷した粉末と P/M 材および SPS 体の硬さを測定した。MA 粉末および P/M 材をフェノール樹脂に埋込み、研磨用アルミナ粒子(0.3~0.05 μ m)を用いバフ仕上げした面を測定面とした。SPS 体は表面をバフ仕上げし測定面とした。荷重 10gf でマイクロビッカース硬度計を用いて MA 粉末の硬さを測定した。また、P/M 材および SPS 体の硬さの測定には、荷重 1kgf でビッカース硬度計を用いた。P/M 材の測定点は任意に 10 ポイント取り、その平均値を硬さとした。SPS 体の測定面は、加圧面の中心から外側に向けて 7 ポイント測定しその平均値を硬さとした。

P/M 材から平行部直径 4mm, 平行部の長さ 30mm 引張試験片を加工した。常温および高温(473K, 573K)で、引張速度を 3mm/min として各条件につい

て 5 本の引張試験片の平均値により引張強さと伸びを求めた。高温引張試験は試験片が試験温度に達した後に 0.3ksec 保持してから開始した。

MA 粉末の粒径の測定および引張試験片の破断面を観察するために走査型電子顕微(SEM)を用いた。引張破断面は、アセトンによる超音波洗浄の後に観察した。MA 粉末と P/M 材および SPS 体の X 線回折パターンをピークより構成相を調べた。MA 粉末と P/M 材および SPS 体を 473K, 573K, 673K, 773K, 873K で 2h 等時加熱した試料の X 線回折パターンを測定した。X 線強度を 40kV, 60mA とした CuK α 線を用いて、回折角 $2\theta = 20^\circ \sim 80^\circ$ の範囲で X 線回折した。また Al 中へ Mn および B の固溶を調べるために Al(311)の回折角を精密に測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 MA 処理による粉末粒径

Fig.3 に 1 例として(a)に MA 処理前の純 Al 粉末と (b)に MA24h 処理した 2AMB の粉末の SEM 像を示す。SEM 観察により求めた粉末の平均粒径を Table 2 に示す。

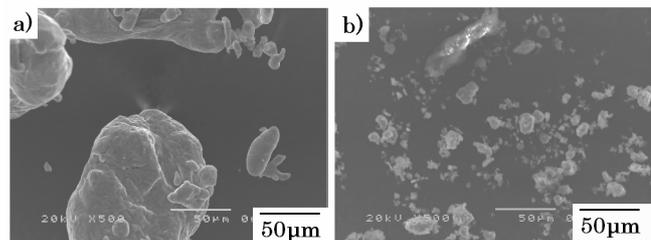


Fig.3 SEM images of powders.

a) Pure Al before MA b) 2AMB MA24h

Table 2 Average particles size of powders.

| material | Average particle size(μ m) |
|----------------|---------------------------------|
| Al (before MA) | 68.8 |
| AM(MA 24h) | 26.8 |
| 1AMB(MA 24h) | 21.7 |
| 2AMB(MA 24h) | 19.8 |
| 1AMBC(MA 24h) | 18.8 |
| 2AMBC(MA 24h) | 12.5 |

MA 処理前の Al 粉末の平均粒径 68.8 μ m に対して MA 粉末の粒径は 27 μ m より小さい値となった。B や B₄C の添加量が多い条件でより微細な粉末となる。

3.2 硬さ試験結果

Fig.4 に MA 粉末、P/M 材および SPS 体の硬さを示す。B₄C の添加量が多い 2AMBC が、MA 粉末で 176.9HV, P/M 材で 164.9HV, SPS 体で 179.7HV と最も高い硬さを示し、B および B₄C の添加量が多いほど高い硬さを示した。これは、粒径の微細化、

加工硬化の促進, B および B₄C の分散強化などによる影響と考えられる. また全ての組成において P/M 材に比べて MA 粉末の硬さが高い. これは, P/M 材を作製する際に高温で加工したため, MA によって生じた加工硬化が回復したためと考えられる. SPS 体と P/M 材との硬さの比較では, AM, AMB 系での P/M 材の硬さは SPS 体よりやや高い硬さを示したが, AMBC 系では同程度の硬さである.

Fig.5 に押出しまま P/M 材の焼きなましによる硬さを示す. 全ての試験温度に対して最も高い硬さを示したのは B₄C の添加量が多い 2AMBC で, 135HV 以上の硬さを示し, B および B₄C を添加していない AM に比べ 55HV 以上の硬さの増加が認められた. 2AMBC は, 573K で硬さの低下が見られたが, その他の条件では温度が上昇しても硬さの低下は認められず, 高温加熱後も安定した硬さを示した. また AIB 系では 673K 以上で若干の硬さの低下が見られたが, AIBC 系では, 573K 以上で硬さの上昇が認められた.

3.3 引張試験結果

Fig.6 に P/M 材の AM, 1AMB, 2AMB の試験温度に対する引張強さを示す. 室温では, B の添加量が多い 2AMB が 417MPa を示し, AM の引張強さ 255MPa に比べて約 160MPa 引張強さが向上した. また, AMB 系では 473K では, それぞれ 300MPa 以上になり, 573K では 250MPa 前後の引張強さである.

Fig.7 に試験温度に対する伸びを示す. 室温では, AM が 6.8%と高い伸びを示した. 1AMB の室温の伸びは 6.0%と AM の伸びに比べやや低下したが MA 材としては高い伸びを示した. 引張強さと伸びを考慮すると, 1AMB が引張強さ, 伸びともに優れた材料であると考えられる. また試験温度が上昇するとともに全ての条件に伸びの低下が見られ, 573K で 1AMB の伸びは 2.0%, 2AMB の伸びは 1.2%低い伸びを示した. Fig.8 に 1 例として常温と 573K の 1AMB の引張破断面形状を示す. 常温引張試験片では破断面に直径 20 μ m 程度の大きなくぼみが観測された. これは, MA 粉末の比較的大きな粒径で破断したためと考えられる. なお全体として凸凹があり延性的な破面が観測された. 573K の高温引張試験片の破断面では常温のような大きなくぼみは見られず, 常温に比べて平滑で脆性的な破断面が観察された.

3.4 X 線回折結果

Fig.9 に X 線回折結果の 1 例として試験温度で焼

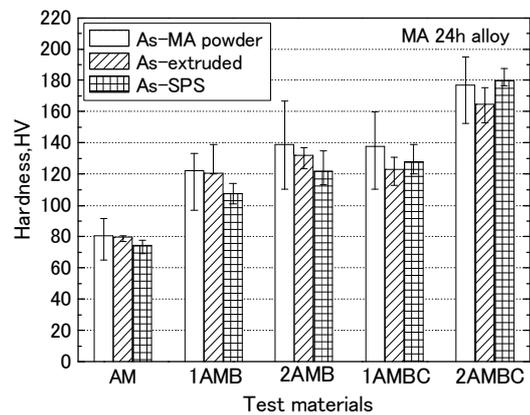


Fig.4 Hardness of as-MA powder, as extruded P/M materials and SPS materials.

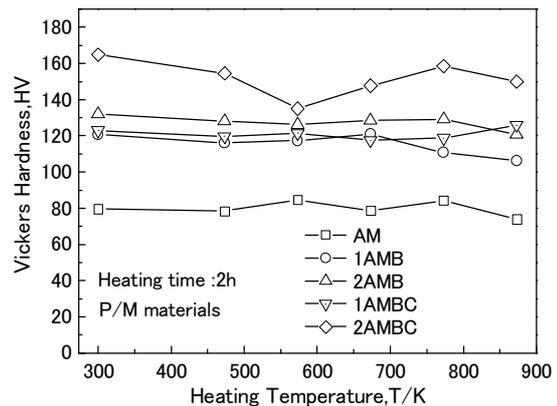


Fig.5 Hardness of P/M materials annealed at various temperatures.

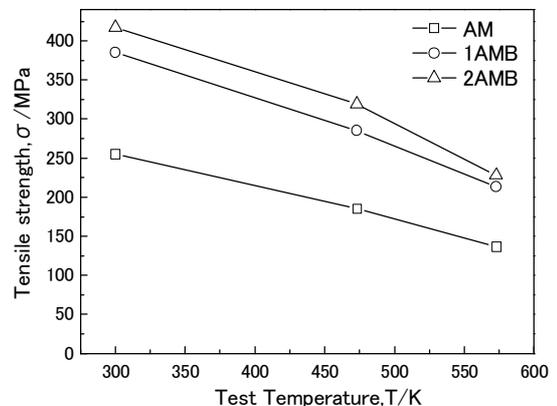


Fig.6 Tensile strength of P/M materials at various temperatures.

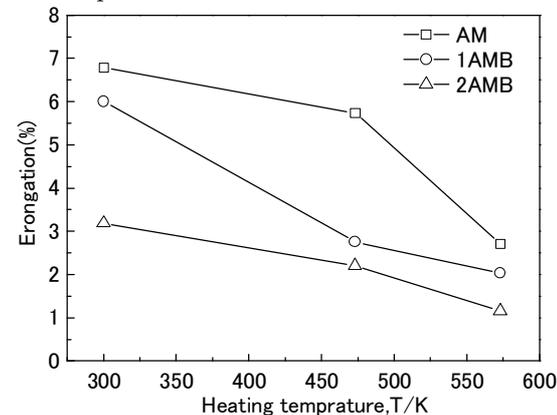


Fig.7 Elongation of P/M materials at various temperatures.

きなました 2AMB の MA 粉末の回折ピークを示す。MA 粉末したままの粉末と 473K, 573K で焼なました粉末で Mn のピークのみ検出された。673K, 773K 焼なました粉末では Mn, MnB₂, Al₆Mn のピーク, 873K で焼なました粉末では Mn, MnB₂, Al₆Mn, AlB₂ のピークが検出された。

B の添加した MA 粉末で B のピークが検出されなかったことに対しては、本実験で使った B 粉末は、アモルファス相の B 粉末を用いたため、X 線回折では B ピークが現れないためと考えられる。MA したままの粉末の母相の Al 格子定数を回折角の精密測定によって算出した。Fig.10 に示すように純 Al の格子定数が 4.0494nm に対して 1AMB は 3.8567nm, 2AMB では 3.83491nm と純 Al の格子定数と比べ小さい。これは、MA によって B 原子が Al 中に強制固溶したことを示す。なお格子定数の値が小さくなったことより B は置換型として固溶したと考えられる。

4. 結言

- (1) B および B₄C の添加量が多いほど MA 粉末のサイズは小さくなった。
- (2) 2AMB が室温で 164.8HV と最も高い硬さを示した。B および B₄C の添加量が多いほど硬さは加した。また B₄C の添加した材料は 673K 以降硬さが上昇した。
- (3) 押出したままの P/M 材で 2AMB が室温で 417MPa と最も高い引張強さを示した。また高温では伸びは低下した。
- (4) 573K より高い温度で焼きなました B を添加した MA 粉末は MnB₂, Al₆Mn および AlB₂ のピークが検出された。
- (5) B を添加した MA24h の粉末では B の一部が Al 中に強制固溶した。

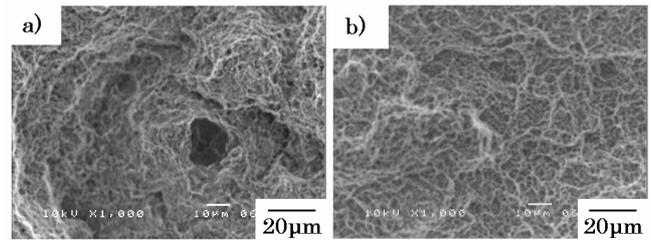


Fig.8 SEM images of tensile tested 1AMB.

a) RT b) 573K

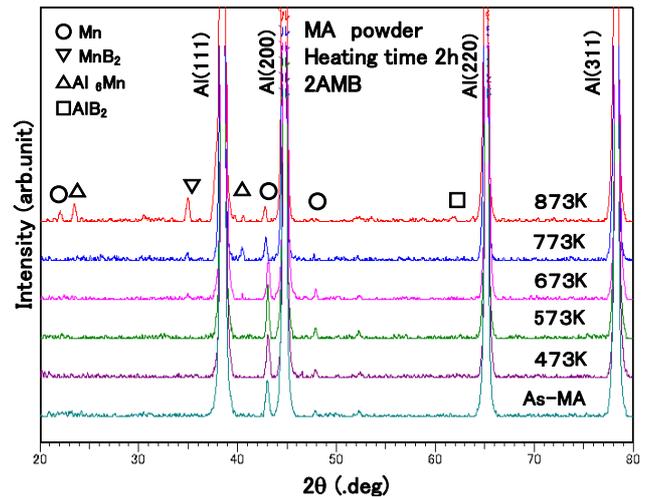


Fig.9 XRD patterns of 2AMB.

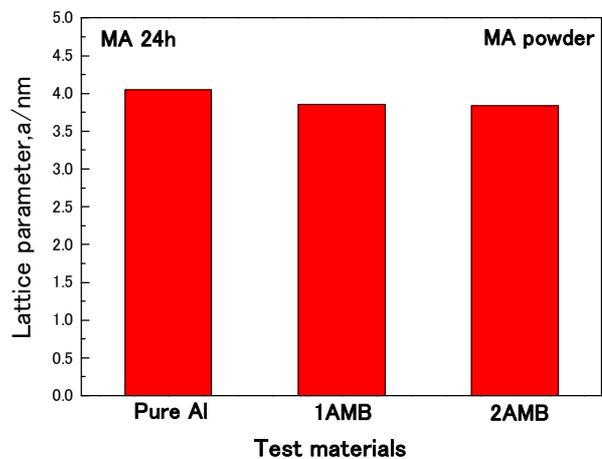


Fig.10 Lattice parameter of MA powders.