

メカニカルアロイング法による Al-Fe 系材料の作製とその特性

日大生産工 (学部) ○渡邊 隆

日大生産工 久保田 正広

1. 緒言

軽量化を目的として、アルミニウムやマグネシウムなどのマトリックス金属中にセラミックスなどの強化材を分散させ、高い機械的特性や優れた機能性を付与した金属基複合材料の研究が多く報告されている¹⁾。特に近年は、従来の溶解鋳造法ではなく粉末冶金法のメカニカルアロイング(Mechanical Alloying: MA)法を用いて粉末を作製し、その粉末を放電プラズマ焼結(Spark Plasma Sintering: SPS)法を用いて固化成形した金属基複合材料の研究が注目されている。

MA 法は、2 種類以上の粉末を固相状態のまま、攪拌、混合し合金化する、粉末に高付加価値を与えることができるプロセスである。この方法の長所は、溶解鋳造法では添加できない元素や平衡固溶限以上の組成で合金化が可能なことである。また、粉末に大きなエネルギーを導入できるため、非晶質、準結晶、過飽和固溶体、準安定相などの非平衡状態が形成される。さらにナノレベルの組織形成が可能である。

SPS 法は、粉末間に放電現象を発生させて、粉末表面の酸化膜などの破壊とジュール熱によって粒子間結合をおこなう方法である。従来のホットプレス(HP)法と比べて、短時間で固化成形ができるため、MA 粉末の結晶粒組織や微細な分散粒子を粗大化させることなく、バルク材に成形することができる。

研究対象とした純アルミニウム(以下 Al)は、展伸性に優れ、加工性が良好である。使用用途によって強度が必要な場合、種々の元素を添加して Al 合金として使用されている。鉄(以

下 Fe)は強磁性を示し、構造材料や磁性材料として、幅広い用途に使用されている。これまでに純 Al に酸化鉄(Fe_2O_3)を主成分としたソフトフェライト(Ni-Cu-Zn フェライト)を添加した研究が報告されている²⁾。本研究では、純 Al に純 Fe を添加し、MA することで高強度化に加え、本来 Al が示さない機能性として磁気特性の付与を目的とした。本研究では特に Al に対して、Fe の添加量を変化させて MA 粉末を作製し、その粉末から SPS 装置で固化成形した SPS 材の機械的性質を調べた。

2. 実験方法

2.1 供試材の作製

Table 1 に材料記号、試料の配合組成、および MA 処理時間を示す。純 Al 粉末に対して、純 Fe 粉末の添加量を 10, 30 および 50 mass% と変化させた。MA 処理時間はそれぞれの組成に対して 2, 4 および 8 h と変化させた。

MA 処理には、ミル容器を高速かつ複雑に

Table 1 Starting compositions for test materials, mechanical alloying time and designation

Designation	Material (mass%)		MA time(h)
	matrix	addictive element	
12AlFe	Pure Al	10Fe	2
14AlFe			4
18AlFe			8
32AlFe		30Fe	2
34AlFe			4
38AlFe			8
52AlFe		50Fe	2
54AlFe			4
58AlFe			8

振動させることが可能な振動型ボールミルを用いた。直径 51 mm×長さ 64 mm の工具鋼製容器に、直径 6 mm の工具鋼製ボールを 70 個(約 70 g)および混合粉末 10 g、さらに潤滑助剤としてステアリン酸 0.25 g を装入した。ボールと粉末の重量比は 7:1 である。粉末と工具鋼製ボールを工具鋼製容器に装入する際、グローブボックスを使用し、装置内を Ar ガス雰囲気とした。MA 粉末の取り出しは、大気中で急激な酸化による粉末の燃焼を抑えるため、グローブボックスを使用し、Ar ガス雰囲気中で行った。

得られた MA 粉末を SPS 装置によって固化成形した。成形には黒鉛ダイス(外形: 50 mm, 内径: 20.1 mm, 高さ: 40 mm)と黒鉛パンチ(直径: 20 mm, 高さ: 20 mm)を使用し、これに作製した MA 粉末を 5 g 充填した。これらをチャンバー内にセットし、真空中で圧力 15.4 kN を負荷し、673 K、773 K および 873 K まで昇温した。昇温後、温度および圧力一定で 1 h 加圧保持した。その後 473 K まで降下させ、SPS 材を黒鉛型から取り出した。

2.2 材料特性の評価

MA 粉末をフェノール樹脂に埋め込み、エメリー紙で研磨した後、バフ研磨で鏡面仕上げした面を測定面とした。硬さ試験にはマイクロビッカース硬さ試験機を用い、荷重 10 g、保持時間 20 s で 15 ポイント測定をし、最大値、最小値を除いた 13 ポイントの平均値を硬さとした。

SPS 材の硬さは、加圧面をエメリー紙で研磨後、ビッカース硬さ試験機を用いて、荷重 1 kg、保持時間 15 s で、7 ポイント測定をし、それぞれの最大値、最小値を除き平均値を硬さとした。

原料とした純 Al、純 Fe 粉末および MA 処理で得られた MA 粉末の粒子径を測定するため、走査型電子顕微鏡(Scanning Electron

Microscope: SEM)を使用した。カーボン導電テープで粉末を固定し、加速電圧 10 kV で観察した。MA 粉末の平均粒子径は、無作為に 30 個の粉末を選び、それらの長軸を測定し、それぞれの最大値、最小値を 2 個ずつ除いた 26 個の平均値とした。

MA 粉末及び SPS 材の化合物は、X 線回折装置を用いて同定した。測定は、CuK α 線($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$)を用いて管電流 60 mA、管電圧 40 kV で回折速度 $1.66 \times 10^{-2} \text{ }^\circ/\text{s}$ で回折角度 2θ が $20 \sim 80^\circ$ の範囲で行った。粉末は Isoamyl と Corodion の混合液で試料ホルダーに固めて測定した。SPS 材は表面を研磨後、測定に供した。

3. 実験結果および考察

3.1 MA 粉末の特性

Fig. 1 に MA 処理時間に対する Al-X Fe(X=10, 30, 50 mass%)粉末の硬さを示す。MA 処理時間の短い 2 h では硬さが最も低く、MA 処理時間の増加に伴い、硬さは増加した。また、Fe 添加量の増加に伴い硬さも向上した。全ての MA 粉末で、純 Al を上回る硬さ 33.7 HV が得られた。さらに MA 処理 8 h の Fe 添加量 30 mass%で 176.9 HV、50 mass%で 255.2 HV を示し、純 Fe 粉末硬さ 170.1 HV を上回ることが確認できた。

Fig. 2 に MA 処理時間に対する半価幅の変化を示す。半価幅とは、X 線回折ピークの間位置での広がり程度を表す指標で、一般的に MA 粉末へひずみが導入されると半価幅は増加することが知られている³⁾。MA 処理時間の増加に伴い、MA 粉末の半価幅が増加が見られる。一方、純 Al は MA 処理 8 h の時、半価幅が減少している。これは MA 処理中に工具鋼容器内の MA 粉末同士及び工具鋼ボールの衝突で発生する摩擦熱によって、ひずみが除去されているためと考えられる。さらに Fe 添加量を増加した場合、MA 処理時間

を増加してもひずみが除去されにくくなる
ことが確認できた。熱伝導率は、Al より Fe の
の方が低く、一方、融点は高いため、熱の影響
を受けにくく、その結果ひずみが除去されに
くなくなったことが要因だと考えられる。この
ことから、Fig. 1 に示したように粉末の硬さが
向上したのは Fe 添加量の増加による分散
強化と MA 処理時間の増加による加工硬化に
よるものと考えられる。

Fig. 3 に MA 処理時間の変化による Al-10
mass% Fe 粉末の大きさや形態を SEM で観察
した結果を示す。(a)は MA 2 h, (b)は MA 4 h,
(c)は MA 8 h である。MA 2 h の平均粒子径は
37.0 μm であるが、MA 8 h では 12.9 μm まで
微細化されていた。これは MA 処理時間の増
加に伴い、ボールの衝突する回数も比例して

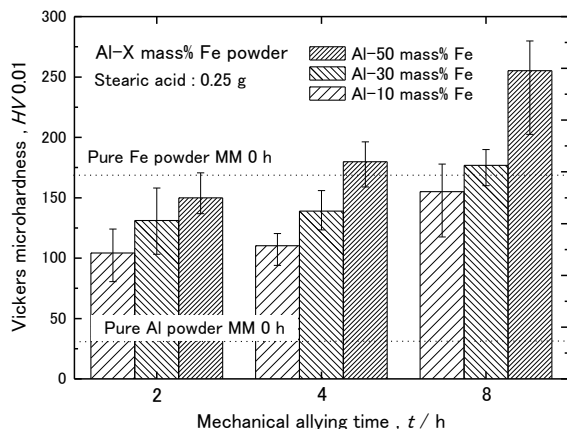


Fig. 1 Vickers microhardness of Al-X
mass% Fe powder (X=10,30,50).

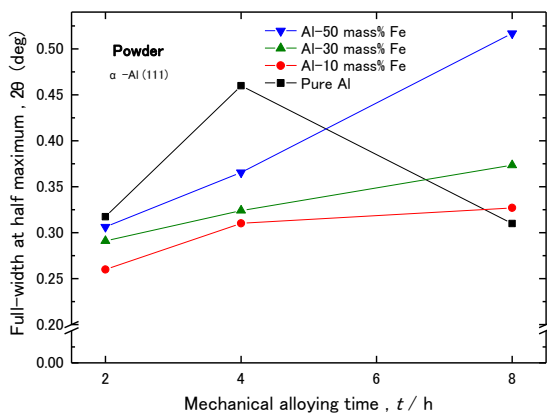


Fig. 2 Full-width at half maximum of pure Al
and Al-X mass% Fe powders
(X=10,30,50).

増加するためである。その結果、MA 8 h の粒
子径は MA 2 h の 1/3 程度の大きさになり、
形状は丸みを帯びてくることが確認できた。

Fig. 4 に MA 処理 4 h の Fe 添加量の変化に
よる X 線回折パターンを示す。Fe 添加量を変
化させたが、Al との固相反応による化合物の
生成は確認できなかった。また、添加した Fe
の回折ピークが消失している。回折ピークの
消失は、Al 中に Fe が固溶した場合や添加し
た Fe のアモルファス化、また MA 処理によ
る Fe 結晶子の微細化が考えられる。Al に Fe
が固溶した場合、Al の回折ピークにずれが生
じることが知られているが、MA 処理前後の
回折ピーク位置は MA 処理前の純 Al と等しか
った。したがって、Fe は Al 中に固溶したの
ではなく、MA 処理によって Fe が微細化され
たか、もしくはアモルファス化されたためと
考えられる。

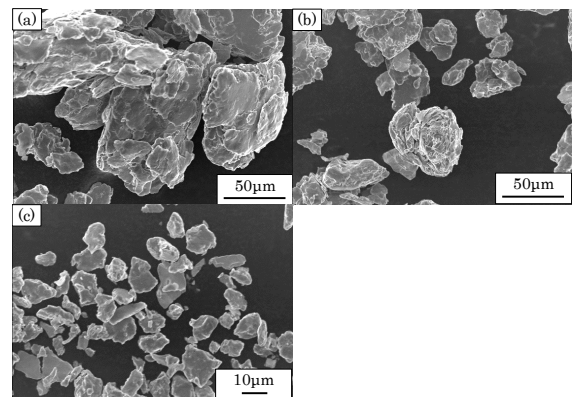


Fig. 3 SEM micrographs of Al-10 mass%
Fe powders with different mechanical
alloying times of (a)2 h, (b)4 h and (c)8 h.

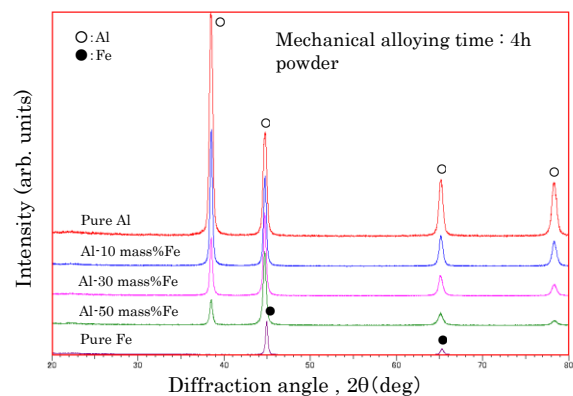


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of MA 4h
Al-X mass% Fe powders (X=10,30,50).

3.2 SPS 材の特性

Fig. 5 に Fe 添加量を変化させ、MA 処理 2 h の SPS 材の作製に対して焼結温度を変化させたときの SPS 材の硬さを示す。焼結温度の上昇に伴い、硬さが向上することが確認できる。673~773 K の時、10 および 50 mass%Fe の硬さの増加量は約 60 HV、773~873 K で約 40 HV を示し、焼結温度の上昇に伴い、硬さの増加量が小さくなる傾向が確認できた。一方、30 mass%Fe の硬さの増加量は 673~773 K および 773~873 K でそれぞれ 85.1 HV、261.2 HV であり、焼結温度の上昇に伴い、硬さの増加量が大きくなる傾向が確認できた。30 mass%Fe は 10 および 50 mass%Fe より、773~873 K の相対密度の増加率が高いことが確認できる。これらの結果から焼結温度が上昇すると相対密度が増加し、これによって硬さが向上したと考えられる。

Fig. 6 に 32 AlFe 粉末から作製した SPS 材の X 線回折結果を示す。Fig. 2 に示した MA 粉末では Fe 化合物が検出できなかったが、SPS 材作製時の加熱によって Al_5Fe_2 と $Al_{13}Fe_4$ が生成した。また、焼結温度が高くなる程、回折ピーク強度は大きくなった。回折ピーク強度は、物質の生成量に相関関係があることが知られている。すなわち、化合物の生成が多くなっていることを示唆しており、これらの化合物が SPS 材の硬さに影響を及ぼしていることが考えられる。

4. 結言

純 Al と純 Fe を MA 処理によって混合して得られた粉末を SPS 装置で固化成形した。作製した MA 粉末および SPS 材の特性を評価し、以下の知見を得た。

- 1) MA 処理により粉末は加工硬化され、硬さが向上した。しかし、長時間の MA 処理でひずみは除去された。
- 2) 純 Al に純 Fe 30 mass% 添加し、MA 8 h、

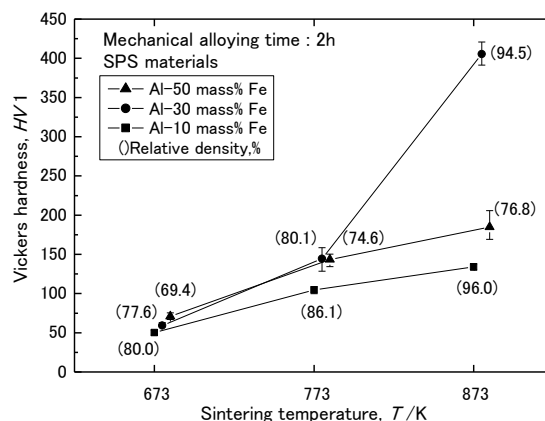


Fig. 5 Vickers hardness of Al-X mass% Fe SPS materials fabricated from different sintering temperature (X=10,30,50).

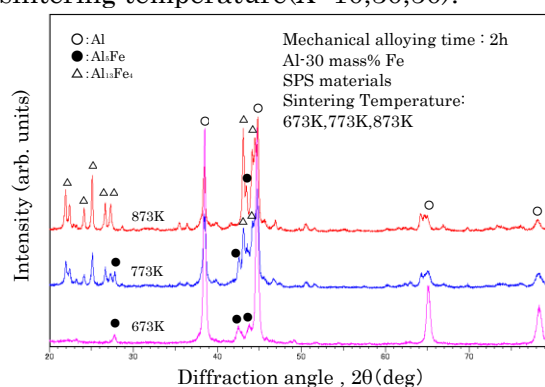


Fig. 6 X-ray diffraction patterns of 32 AlFe SPS materials.

SPS 焼結 873 K を施すことによって、純 Al の粉末の硬さ 33.7 HV を上回る 405.5 HV を示した。

参考文献

- 1) 青木翔, 久保田正広, メカニカルアロイニング法による高硬度・硬磁性を有するマグネシウム基複合材料の創製, 粉体および粉末冶金, 58, (2011), 237.
- 2) 青木翔, 久保田正広, MA-SPS プロセスによる磁性アルミニウム複合材料の創製, 粉体および粉末冶金, 57, (2010), 401
- 3) 早稲田嘉夫, 松原英一郎, X 線構造解析, 内田老鶴圃, (1998), pp. 123-124.