

Al-酸化物系メカニカルアロイング粉末の放電プラズマ焼結法による固化成形

菅 又 信 (機械工学科)

1. 研究目的

自動車をはじめとする輸送用機器類の軽量化は、燃費の向上によって排気ガスの低減をもたらすことから、地球環境の悪化を抑止する点からも社会的に強く要求されている。軽量化に直接効果を発揮アルミニウムやマグネシウムの高強度化に対する研究が多く分野で進められている。これまでに、Al-遷移金属酸化物系のメカニカルアロイング(MA)処理による合金化において、MA 処理中およびその後の加熱によっておきる酸素の置換反応による Al_2O_3 および遷移金属アルミナイド化合物の生成が、アルミニウム合金の高強度化に有効であることを報告した¹⁾。この報告における P/M 材は、脱ガス処理後、熱間押し出しによって固化成形されており、高温下での長時間にわたる加熱履歴によって、結晶粒成長や分散粒子の粗大化等が起きるため、微細組織による MA 粉末本来の特性が発揮されていないことが考えられる。放電プラズマ焼結(SPS)法はパルス通電方式の採用により、粉末表面の酸化膜等の破壊と同時に、粉末粒子界面での局所的なジュール熱による急速加熱により、短時間加熱での固化が可能とされている²⁾。本研究では、MA 法により得られた Al-遷移金属酸化物系 MA 粉末を SPS 法によって固化成形して、微細な粒子が分散してかつ十分に緻密化した高性能アルミニウム合金材料の創製を目的とした。

2. 実験方法

本研究における合金の配合組成および合金記号を Table 1 に示す。純アルミニウムのエアアトマイズ粉末(平均粒径 $25\mu\text{m}$)に遷移金属酸化物粉末として、 Fe_2O_3 (平均粒径 $1\mu\text{m}$)、 WO_3 (平均粒径 $10\mu\text{m}$)、 MoO_3 (平均粒径 $10\mu\text{m}$)を遷移金属の組成がそれぞれ 8mass%となるように配合した。乾式アトライター型ボールミルのステンレス製容器に混合粉末 700g を装填し、ミリング助剤のメタノールを粉末に対して 50ml 添加しながら、Ar ガス雰囲気中にて 120rpm の回転で MA 処理を 108ks 間行った。得られた MA 粉末を大気中で黒鉛製のダイス内に充填して SPS のチャンバー内にセット

Table 1 Composition for mechanical alloying

| material (mass%) | material (mass%) | designation |
|------------------|-----------------------------------|-------------|
| Al-8%Fe | Al-12.65% Fe_2O_3 | AF |
| Al-8%W | Al-10.09% WO_3 | AW |
| Al-8%Mo | Al-12.00% MoO_3 | AM |

した。5Pa 程度の真空中において

昇温速度 1K/s で焼結温度 873K まで加熱した後に、成形圧力 49MPa を負荷しながら所定の時間保持して直径 20mm 、高さ約 12mm の SPS 焼結体を作製した。焼結時間を $0.3\sim 5.4\text{ks}$ の範囲で変化させて成形体の諸性質に及ぼす影響をしらべた。MA 粉末および SPS 焼結体の光学顕微鏡組織を観察すると共に、 $\text{CuK}\alpha$ 線を用いた X 線回折により構成相を同定した。また、SPS 焼結体については、アルキメデス法による密度測定、等時加熱および等温加熱にともなう硬さの変化を測定した。SPS 焼結体より直径 10mm で高さ 10mm の試験片を旋削によって加工して、常温および 573K で初期ひずみ速度 0.001s^{-1} として圧縮試験を行った。なお、圧縮荷重の負荷方向は SPS 焼結時の圧力負荷方向と同一とした。

3. 実験結果および考察

焼結時間の変化による SPS 焼結体の X 線回折パターンを、Fig.1 に Al- Fe_2O_3 合金、Fig.2 に Al- MoO_3 合金について示す。なお、両合金とも焼結前の MA 粉末の回折パターンも示されている。Al- Fe_2O_3 合金においては、添加した Fe_2O_3 からの回折線が MA 段階で認められて、 Fe_2O_3 は微細に分散しているが分解に至っていない。焼結過程の加熱によっていずれの焼結時間で作製した SPS 焼結体においても、 Fe_2O_3 がマトリックスの Al によって還元されて、Fe と Al との反応によって生成した $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ および AlFe からの回折線が検出された。Fe アルミナイドからの回折強度は焼結時間が長くなると固相反応の進行に伴って強くなる。なお、同時に生成する Al_2O_3 が

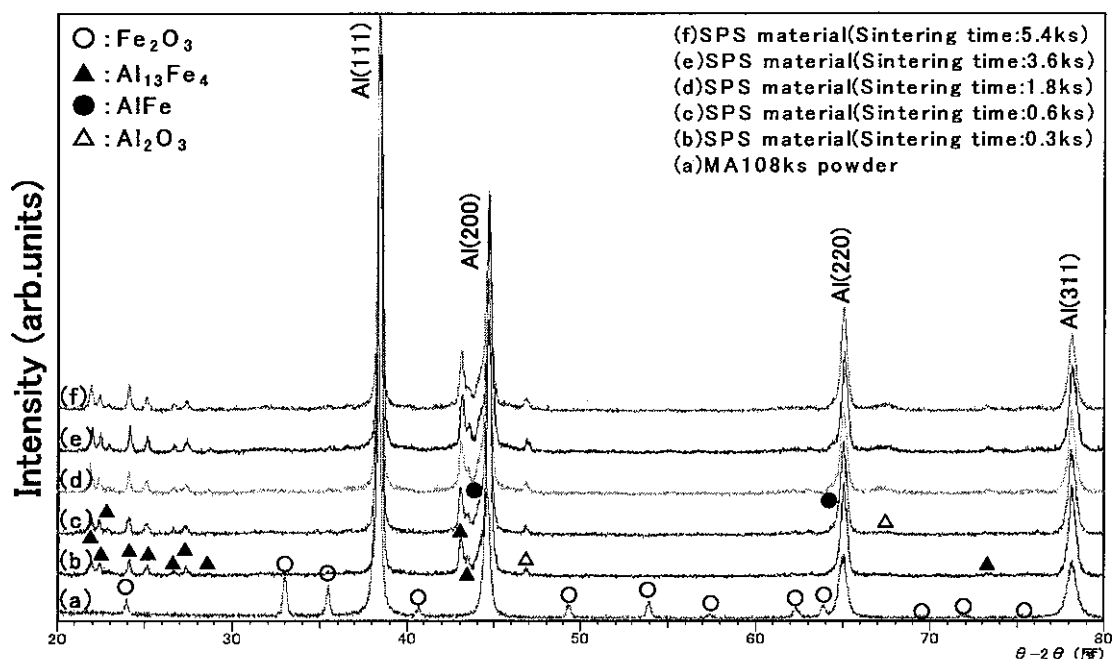


Fig.1 X-ray diffraction patterns of SPS materials of Al-Fe₂O₃ alloy

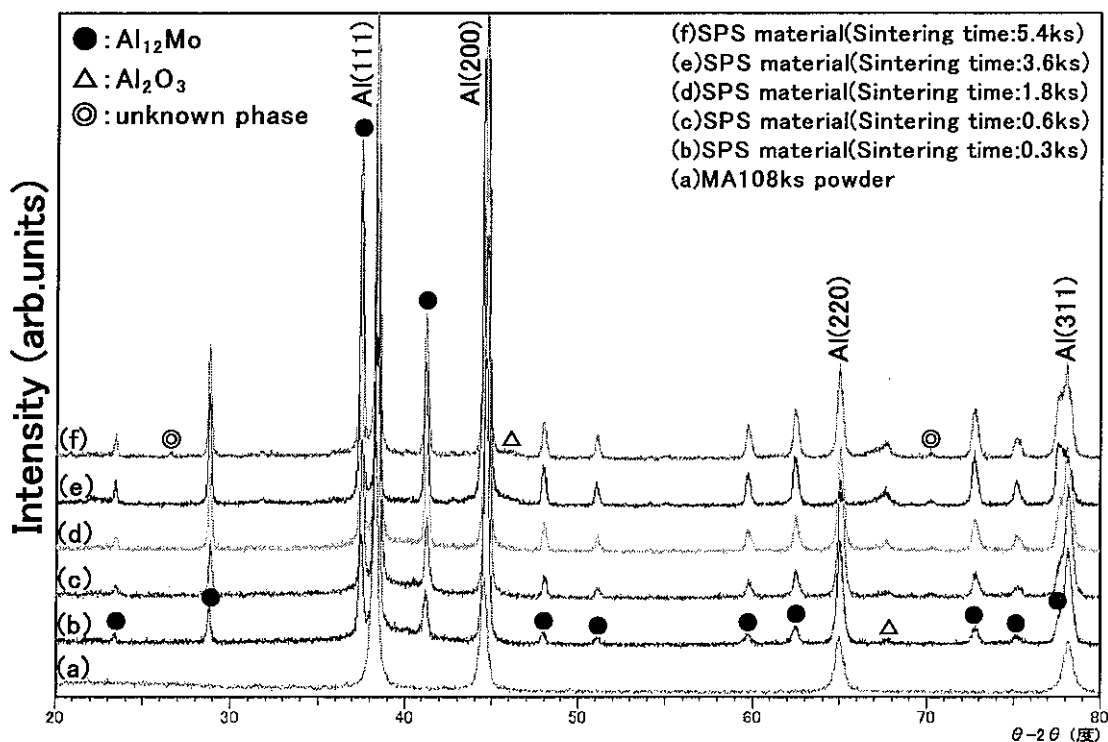


Fig.2 X-ray diffraction patterns of SPS materials of Al-MoO₃ alloy

らの弱い回折線が認められる。Al-MoO₃合金のMA粉末では、添加したMoO₃が分解して、遊離したMoはAlマトリックス中に固溶していると思われる。焼結後はAl₁₂Moからの回折強度が焼結時間の増加と共によくなり、Al₂O₃からの弱い回折ピークも検出された。Table 2に各段階でのX線回折におけるピークから同定した構成相を示す。Al-WO₃合金では、焼結時間0.6ks以下で認められるW単体は、その後の加熱処理で固相反応の進

行により化合物へと変化して、 WAl_{12} からの回折線強度が強くなった。なお、 $Al-WO_3$ 合金においては、 Al_2O_3 の回折ピークが認められなかったが、 WO_3 が分解したことから生成した Al_2O_3 が非晶質化しているためと考えられる。

Table 2 Constituent phases observed by XRD in mechanically alloyed materials at various stages

| Material | MA30h powder | SPS material (Sintering time :0.3ks) | SPS material (Sintering time :0.6ks) | SPS material (Sintering time :1.8ks) | SPS material (Sintering time :3.6ks) | SPS material (Sintering time :5.4ks) |
|-----------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| Al-Fe ₂ O ₃ | Al | Al | Al | Al | Al | Al |
| | Fe ₂ O ₃ | Al ₁₃ Fe ₄ | Al ₁₃ Fe ₄ | Al ₁₃ Fe ₄ | Al ₁₃ Fe ₄ | Al ₁₃ Fe ₄ |
| | | Al ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ |
| | | | AlFe | AlFe | AlFe | AlFe |
| Al-WO ₃ | Al | Al | Al | Al | Al | Al |
| | WO ₃ | WAl ₁₂ | WAl ₁₂ | WAl ₁₂ | WAl ₁₂ | WAl ₁₂ |
| | | W | W | | | |
| Al-MoO ₃ | Al | Al | Al | Al | Al | Al |
| | | Al ₁₂ Mo | Al ₁₂ Mo | Al ₁₂ Mo | Al ₁₂ Mo | Al ₁₂ Mo |
| | | Al ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ |

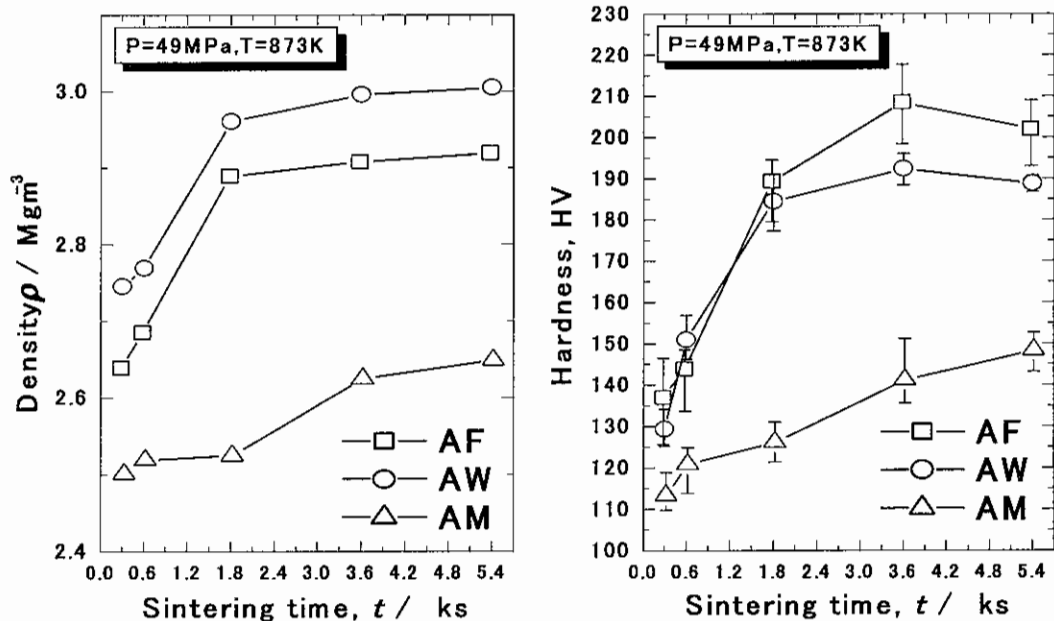


Fig.3 Changes in density and hardness of SPS materials with sintering time

Fig.3 に作製した SPS 焼結体の焼結時間にもなう密度と硬さの変化を示す。Al-Fe₂O₃合金および Al-WO₃合金の焼結時間 1.8ks までにおいて著しい密度と硬さの上昇が認められた。なお、焼結時間 3.6ks で硬さの極大値

を示した後、焼結時間 5.4ks で作製した SPS 焼結体の硬さは低下していた。この硬さの低下は、長い焼結時間が分散粒子の粗大化をもたらしていると考えられる。また、Al-MoO₃ 合金の密度は、他の合金系に比べて低く、硬さも著しく低い。なお、Al-Fe₂O₃ 合金および Al-WO₃ 合金の焼結時間 0.6ks 以下で作製した SPS 焼結体を 873K で加熱を続けると、固相反応が進行して、アルミナ化合物の生成量が増加するため、硬さの上昇が認められた。また、Al-MoO₃ 合金では、いずれの焼結時間で作製した SPS 焼結体においても、その後の加熱処理により、硬さが上昇する傾向を示した。

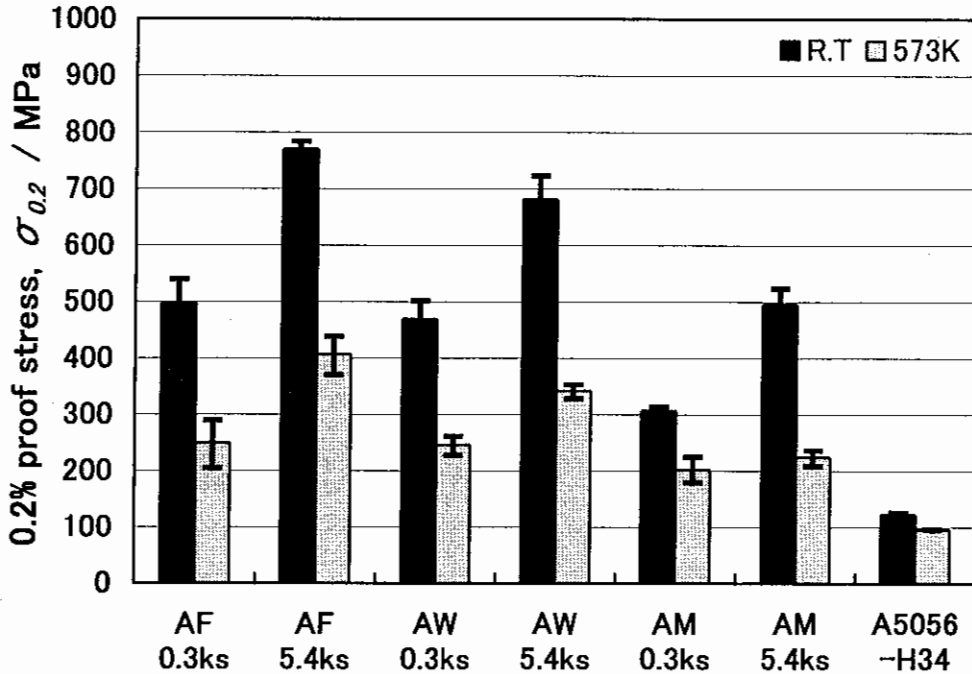


Fig.4 Compressive proof strength of SPS materials at room temperature and 573K

Fig.4 に焼結時間 0.3ks および 5.4ks で作製した SPS 焼結体の室温および 573K での圧縮強度を示す。なお、比較材として市販材である A5056-34 材の圧縮試験結果も同時に示す。室温での圧縮試験においては、Al-Fe₂O₃ 合金の焼結時間 5.4ks で作製した SPS 焼結体で最も高い圧縮 0.2%耐力 770MPa を示した。しかし、この材料は約 10.5%のひずみを加えた時点で破壊した。また、573K での圧縮試験においては、すべての合金系、また、いずれの焼結時間で作製した SPS 焼結体においても、室温に比べ 1/2 程度にまで強度が低下しているが、中でも室温と同様に Al-Fe₂O₃ 合金の焼結時間 5.4ks で作製した SPS 焼結体で、最も高い圧縮 0.2%耐力 406MPa を示した。これらの値は同一組成で同一 MA 条件の P/M 押出材の引張強さ¹⁾より高い値であり、SPS 法の有効性を示すものと考えられる。

4. まとめ

いずれの合金系においても、SPS 焼結体では遷移金属酸化物が分解して、遷移金属アルミナイドからの回折線が検出された。また、Al-Fe₂O₃ 合金および Al-MoO₃ 合金においては、同時に Al₂O₃ の生成も認められた。Al-Fe₂O₃ 合金および Al-WO₃ 合金では、焼結時間 1.8ks 以上での焼結により高い密度と硬さを有した SPS 焼結体が作製され、室温ならびに 573K において最も高い圧縮強度を示したのは、Al-Fe₂O₃ 合金の焼結時間 5.4ks で作製した SPS 焼結体であり、それぞれ、770MPa と 406MPa の圧縮 0.2%耐力であった。

参考文献

- 1) 菊地 健, 金子純一, 菅又 信: 粉体および粉末冶金, 49(2002), 19-24.
- 2) 長柄毅一, 横田 勝, 野瀬正照: 粉体粉末冶金協会 平成 12 年度秋季大会講演概要集, (2000), 18.