

メカニカルアロイング法による Al-Mg₂Si-酸化物系 P/M 材の性質

日大生産工 (院)
日大生産工

○椎名 克臣
菅又 信, 久保田 正広, 金子 純一

1. 緒言

メカニカルアロイング(以下 MA)法は、固相状態での合金化プロセスであり、混合粉末に機械的エネルギーを加えることにより、目的の合金化をはかる方法である。MA 法の特徴は、溶解鑄造法では合金化が困難な融点差や比重差が大きい金属同士や金属と酸化物や炭化物との合金化が可能である。また、固相反応を利用して、金属マトリックス中で酸化物を分解させて、生成した金属酸化物や金属間化合物を微細に分散させることにより高強度化を図ることができる¹⁾。

本研究では、純 Al に金属間化合物 Mg₂Si と遷移金属酸化物(Cr₂O₃, Fe₂O₃, MnO₂)粉末をそれぞれ添加して MA 処理を行った。MA 処理により Mg₂Si や金属酸化物が Al マトリックス中に微細分散した粉末を作製する。得られた粉末を固化成形し、ホットプレス(HP)と熱間押出により P/M 材とし、硬質粒子が微細分散することにより高い硬さと強さを有する Al 基材料の作製を目的とした。

2. 実験方法

2.1 原料と配合組成

MA 処理する粉末の配合組成を Table 1 に示す。原料粉末は、1 チャージ分 700g とし、添加する金属酸化物(Cr₂O₃, Fe₂O₃, MnO₂)の量は、Cr, Fe, Mn が 8mass% となるようにした。純 Al 粉末に 20mass% の Mg₂Si 粉末とそれぞれの金属酸化物粉末を添加して MA 処理した。また、比較材として純 Al 粉末に Mg₂Si 粉末のみを添加した混合粉末も MA 処理した。

Table 1 Starting composition for mechanical alloying.

System	Material(mass%)	Designation
Al-Mg ₂ Si	Al-20Mg ₂ Si	AM
Al-Mg ₂ Si-Cr ₂ O ₃	Al-20Mg ₂ Si-11.70Cr ₂ O ₃	AMCR
Al-Mg ₂ Si-Fe ₂ O ₃	Al-20Mg ₂ Si-11.44Fe ₂ O ₃	AMFE
Al-Mg ₂ Si-MnO ₂	Al-20Mg ₂ Si-12.66MnO ₂	AMMN

2.2 MA 処理および P/M 材の作製

MA 処理には、Fig.1 に示す乾式アトライター型ボールミルを用いた。容量 5000ml のタンク内に直径 9.5mm の鋼球(材質: SUJ-2)を 17.5kg および原料粉末 700g を装入し、Ar ガス雰囲気中で 30hMA 処理を行った。また、MA 中の粉末の燃き付き防止剤としてメタノールを適量注入した。得られた MA 粉末は、Ar ガス雰囲気にて Al 円筒缶に充填し、500MPa で冷間プレスして圧粉体とした。圧粉体を 673K で 1h 真空脱ガス処理した後、100MPa で 1h 加圧して HP 体とした。その後、Al-Mg₂Si 系では、

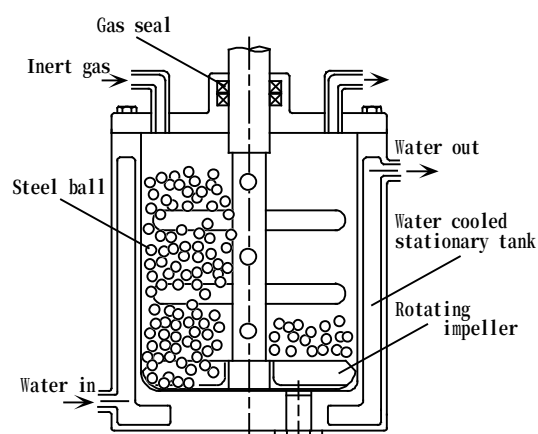


Fig.1 Schematic illustration of attritor type ball mill.

Properties of P/M materials of Al-Mg₂Si-oxide systems processed by mechanical alloying

Katsuomi SHIINA, Makoto SUGAMATA, Masahiro KUBOTA and Junichi KANEKO

773K で 0.5h, Al-Mg₂Si-Fe₂O₃ 系では 773K で 1.5h, その他の系では 823K で 1.5h 予備加熱した HP 体を温度 773K, 押出し比 25:1 で熱間押出しして P/M 材とした。

2.3 材料評価

MA 粉末, P/M 材の構成相の変化を調べるために X 線回折を行った。X 線強度を 40kV で 40mA とした。CuK α 線を用いて $2\theta = 20^\circ \sim 100^\circ$ の範囲について X 線回折した。MA 粉末および 2h での等時加熱後と 873K での等温加熱後の P/M 材の硬さを測定した。MA 粉末の硬さはマイクロビッカース硬度計を用い, 荷重 10gf, 保持時間 15s で測定した。P/M 材の硬さはビッカース硬度計を用い, 荷重 1kgf, 保持時間 15s で測定した。P/M 材の室温および 873K で 2h 加熱後の組織を光学顕微鏡で観察した。P/M 材を圧縮速度 1mm/min で室温にて圧縮試験をし, 圧縮破壊応力を測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 X 線回折

Fig.2 に一例として Al-Mg₂Si-Cr₂O₃ 系の MA 粉末, 押出しまま材および 873K で 2h 加熱後の X 線回折結果を示す。また, Table 2 には各系の構成相をまとめた結果を示す。MA 粉末では, すべての系で Al, 添加した Mg₂Si, 金属酸化物(Cr₂O₃, Fe₂O₃, MnO₂)からの回折ピークが検出され, MA 中の固相反応は認められなかった。熱間押出しして P/M 材とした段階では, すべての系において Mg₂Si と Si のピークが認められたことから, Mg₂Si の一部が分解したことより Si が生成した。Al-Mg₂Si-Cr₂O₃ 系の押出しまま材では, Al, Mg₂Si, Cr₂O₃, Si, MgO, (Si,Al)₂Cr のピークが検出されたことから, 熱間押出しの工程で Mg₂Si, 酸化物 Cr₂O₃ の一部が分解し, 酸素の置換反応により MgO, (Si,Al)₂Cr が生成した。873K で 2h 加熱後の P/M 材では, 酸化物 Cr₂O₃ がすべて分解し, 三元化合物 Cr₄Si₄Al₁₃ のピークが認められ, 加熱による固相反応の進行により (Si,Al)₂Cr から変化したと考えられる。Table 2 に示すように

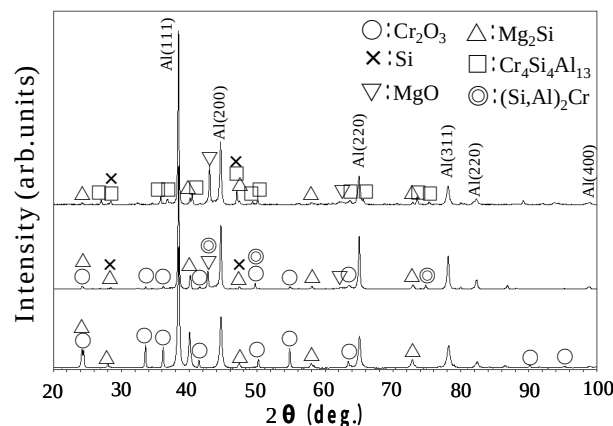


Fig.2 XRD patterns of Al-Mg₂Si-Cr₂O₃ system:
a) as-MA powder, b) as-extruded and c) annealed at 873K for 2h.

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

Material	MA Powder	As-extruded	Annealed at 873K for 2h
AMCR	Al, Cr ₂ O ₃ Mg ₂ Si	Al, Cr ₂ O ₃ Mg ₂ Si, Si MgO, (Si,Al) ₂ Cr	Al, Mg ₂ Si, Si, MgO Cr ₄ Si ₄ Al ₁₃
AMFE	Al, Fe ₂ O ₃ Mg ₂ Si	Al, Mg ₂ Si, Si, Al ₈ Fe ₂ Si	Al, Mg ₂ Si Si, Al ₈ Fe ₂ Si
AMMN	Al, MnO ₂ Mg ₂ Si	Al, Mg ₂ Si MgO, Si Mn, MnAl	Al, Mg ₂ Si MgO, Si Mn, MnAl

Al-Mg₂Si-Fe₂O₃ 系, Al-Mg₂Si-MnO₂ 系の押しまま材では, 添加した酸化物の回折ピークは検出されず, Fe₂O₃, MnO₂ はそれぞれすべて分解した。Al-Mg₂Si-Fe₂O₃ 系では Mg₂Si からの Si と酸化物 Fe₂O₃ から還元された Fe と Al が反応して Al₈Fe₂Si を生成した。Al-Mg₂Si-MnO₂ 系では, 酸化物 MnO₂ から還元された Mn は Al と反応して MnAl を生成し, 一部は単体で存在した。また, Mg₂Si からの Mg は MnO₂ から放出された O と反応して MgO を生成した。Al-Mg₂Si-Fe₂O₃ 系, Al-Mg₂Si-MnO₂ 系の P/M 材を 873K で 2h 加熱後では, 加熱による構成相の変化は認められなかった。また, すべての系の加熱後の P/M 材で, 添加した Mg₂Si のピークが確認された。

3.2 光学顕微鏡組織観察

Fig.3にAl-Mg₂Si-Cr₂O₃系のMA粉末の光学顕微鏡観察による組織を示す。MA処理を30h行うことにより、Al粉末内にMg₂SiやCr₂O₃が微細分散した組織が観察された。Fig.4はAl-Mg₂Si-Cr₂O₃系の押出しまま材および873Kで2h加熱後のP/M材の光顕組織である。Alマトリックス中に数μm程度の微細な化合物粒子とSiと思われる粒子が微細分散している様子が確認された。873Kで2h加熱後では、加熱により化合物粒子やSi粒子の粗大化が確認された。

3.3 硬さ特性

Fig.5にMA粉末および押出しまま材の硬さを示す。MA粉末では、すべての系で200~280HV程度の高い硬さが得られた。比較材のAl-Mg₂Si系に酸化物Cr₂O₃とFe₂O₃を添加してMA処理することにより、酸化物がAl-Mg₂Si粉末内に微細分散し、Al-Mg₂Si-Cr₂O₃系、Al-Mg₂Si-MnO₂系でそれぞれ75HV、80HVの硬さの増加が見られた。押出しまま材では、Al-Mg₂Si系で200HVとなり、Al-Mg₂Si-Cr₂O₃系、Al-Mg₂Si-MnO₂系でそれぞれ249HV、256HVとなった。Al-Mg₂Si-Fe₂O₃系では、MA粉末において208HVの硬さであったが、熱間押出し工程での加熱により固相反応が促進し、Al₈Fe₂Siなどの化合物の生成量が増加したため295HVの高い硬さを示した。Fig.6に押出しまま材および873Kまで2h等時加熱後の硬さの変化を示す。酸化物を添加した系では、加熱に伴う硬さの顕著な変化は見られず、安定した硬さを維持した。Fig.4に示すように、Al-Mg₂Si-Cr₂O₃系のP/M材を873Kで2h加熱後における光学顕微鏡組織では、化合物粒子やSiの粗大化が見られたが、硬さに大きな影響は認められなかった。酸化物を添加していないAl-Mg₂Si系では、673Kまで安定した硬さを維持したが、その後の加熱により硬さが低下する傾向が見られた。Al-Mg₂Si-Fe₂O₃系では、773Kまで硬さが増加する傾向が見られ、773Kで333HVの

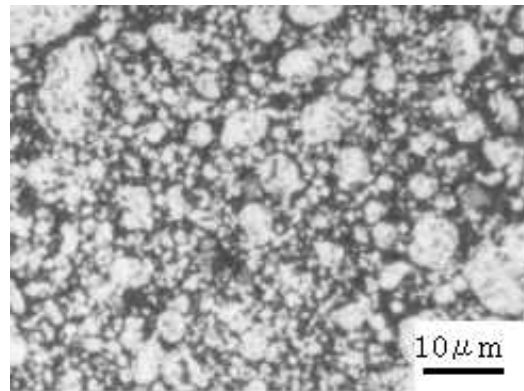


Fig.3 Optical micrograph of as-MA Powder of Al-Mg₂Si-Cr₂O₃ system.

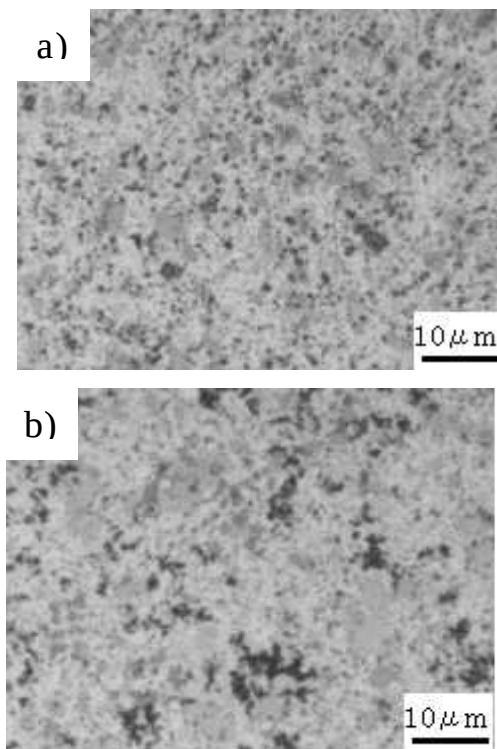


Fig.4 Optical micrographs of P/M materials of Al-Mg₂Si-Cr₂O₃ system.

a)As-extruded, b)annealed at 873K for 2h.

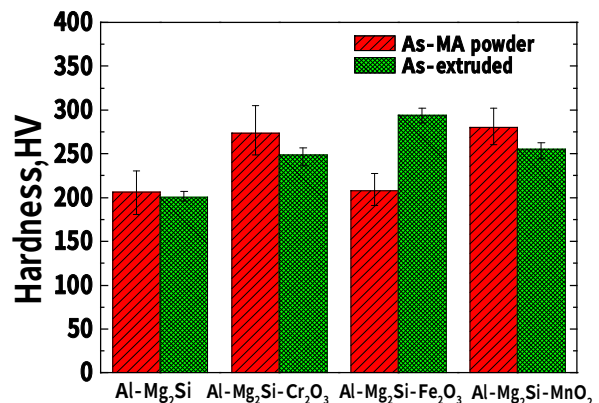


Fig.5 Hardness of as-MA powder and as-extruded P/M materials.

高硬度を示した。このことは、加熱温度の上昇に伴い Al マトリックス中で Mg_2Si の分解が促進され、 Al_8Fe_2Si の生成量が増加したことによると考えられる。Fig.7 に押出しま材および 873K で 192h まで等温加熱後の硬さの変化を示す。酸化物を添加した系では、873K で長時間の加熱後においても顕著な硬さの低下は認められず、安定した硬さを維持し、優れた耐熱性を示した。酸化物を添加していない Al- Mg_2Si 系では、加熱時間に伴い硬さの低下が見られた。このことは、873K での高温下で長時間加熱することにより添加した酸化物による酸素置換反応の促進や Mg_2Si の分解反応により、Al や遷移金属元素と Si との化合物や MgO の生成量が増加したため、高い硬さを維持したと考えられる。

3.4 圧縮特性

Fig.8 に P/M 材の室温における圧縮試験による最大圧縮破壊応力を示す。酸化物を添加していない Al- Mg_2Si 系で 790MPa、酸化物を添加した系では、900MPa 以上の圧縮破壊応力を示した。Al- Mg_2Si - MnO_2 系では、約 1000MPa、Al- Mg_2Si - Fe_2O_3 系では、弾性域での破壊であったが 1090MPa の高い圧縮破壊応力を示した。

4. 結論

1. すべての系において、押出しま材では、 Mg_2Si の分解や酸化物の置換反応の促進により、MgO や金属間化合物を生成した。
2. MA 粉末の硬さは、200~280HV を示した。Al- Mg_2Si - Fe_2O_3 系の P/M 材の硬さは、最も高い硬さ 295HV を示し、773K で 2h 加熱後では 333HV に増加した。873K で長時間加熱後における P/M 材は、酸化物を添加した系で安定した硬さを維持した。
3. P/M 材の室温における圧縮破壊応力は、酸化物を添加した系で 900MPa 以上を示し、Al- Mg_2Si - Fe_2O_3 系では、弾性域での破壊であったが、1090MPa の高い圧縮破壊応力を示した。

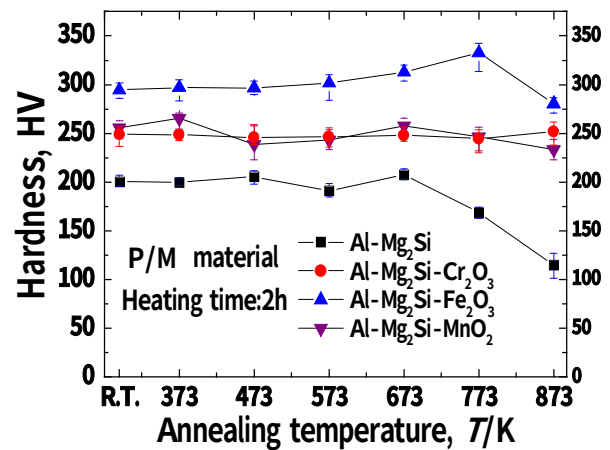


Fig.6 Hardness of P/M materials annealed at various temperatures.

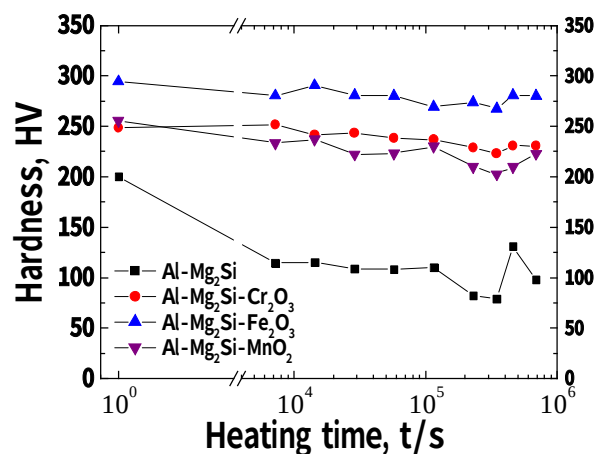


Fig.7 Changes in hardness of P/M materials with heating time at 873K.

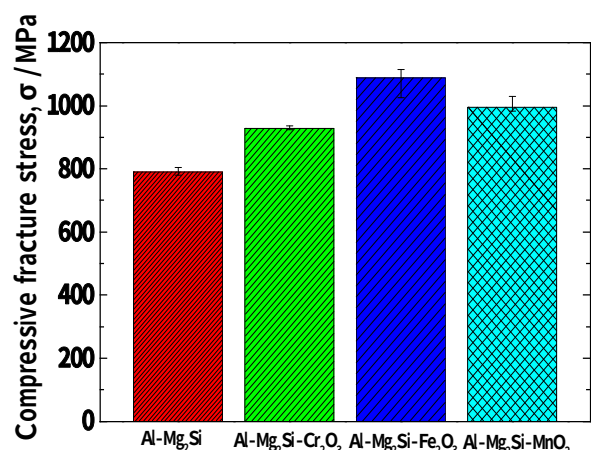


Fig.8 Compressive fracture stress of as-extruded P/M materials.

参考文献

- 1) 菊地, 菅又, 金子: 粉体および粉末冶金, 49(2002), 19