

Mg-Al-酸化物系および Mg-Zn-酸化物系のメカニカルアロイング

日大生産工(院)
日大生産工

小西 康德
菅又 信, 金子 純一, 久保田 正広

1. 緒言

メカニカルアロイング(MA)処理による添加元素や化合物の粒子の微細化は,反応面積の増加や,拡散距離の短縮によって固相反応を促進させたり,固相状態で合金化を達成することが出来る.また溶解鑄造法では融点差や比重差があり合金化が難しい組成においても,溶解過程を伴わないため偏析を抑制した合金化が可能でもある.本研究では,遊星型ボールミルにより,Mg粉末にAl粉末またはZn粉末および融点の高い金属酸化物粉末(Nb_2O_5 , MoO_3 , WO_3 , V_2O_5)を添加しMA処理を行い,微細に分散した粒子とマトリックスのMgの間で生じる固相反応とそれに伴う機械的性質の変化を明らかにすることを目的とした.

2. 実験方法

2.1. 試料の合金記号と配合組成

本研究で作製した試料の合金記号と配合組成をTable 1に示す.純Mg粉末にAl粉末またはZn粉末を5at%と,それぞれの酸化物粉末を10at%一定として添加した.またMA処理における焼付き防止剤としてステアリン酸を同時に添加しMA処理を行った.

2.2. MA処理およびP/M材の作製

MA処理には容量が500mlの高Cr鋼製容器を装着した遊星型ボールミル(Fritsch,P-5)を用いた. Fig.1に遊星型ボールミルの容器と容器内のボールの動きについて示す.容器がターンテーブルに取り付けられて自転し,ターンテーブルの公転とともに容器が自転することに

より,ボールに大きな遠心力を与える. Arガスに置換したグローブボックス内で高Cr鋼製容器に直径10mmの高Cr鋼製ボール100個(400g),混合粉末25gおよびステアリン酸1.0gを封入し,容器の公転回転数300rpm(自転回転数650rpm)で108ksのMA処理を行った. Fig.2に示す工程でP/M材を作製した. Arガス雰囲気中に置換したグローブボックス内で容器から取り出したMA粉末を篩(#100)にかけ,AZ31Mg合金製缶に封入し,そのままグローブボックス内でホットプレス用の金型に装填した.その後,直ちにこれをホットプレス炉内に固定して,炉内の真空度が $1.33 \times 10^{-3}\text{Pa}$ に到達した後に773Kまで1.8ksかけて昇温させ,1.8ks間保持の後に,同温度にて100MPaで3.6ks間加圧し34の円柱ホットプレス体を作製した.この円柱ホットプレス体を623Kで1.8ks保持後,同温度にて,押出比25:1,押出速度5.0mm/minで熱間押出加工を行い7mmのP/M材を作製した.

Table 1 Designation and nominal composition of tested alloys.

Designation	Nominal composition		
	at%	mass%	
Al系	ALNB	Mg-5.00Al-10.00Nb ₂ O ₅	Mg-5.23Al-14.73Nb ₂ O ₅
	ALMO	Mg-5.00Al-10.00MoO ₃	Mg-5.27Al-14.03MoO ₃
	ALV	Mg-5.00Al-10.00V ₂ O ₅	Mg-5.48Al-10.56V ₂ O ₅
	ALW	Mg-5.00Al-10.00WO ₃	Mg-4.85Al-20.85WO ₃
Zn系	ZNNB	Mg-5.00Zn-10.00Nb ₂ O ₅	Mg-11.79Zn-13.70Nb ₂ O ₅
	ZNMO	Mg-5.00Zn-10.00MoO ₃	Mg-11.88Zn-13.07MoO ₃
	ZNV	Mg-5.00Zn-10.00V ₂ O ₅	Mg-12.33Zn-9.80V ₂ O ₅
	ZNW	Mg-5.00Zn-10.00WO ₃	Mg-11.00Zn-19.50WO ₃

Mechanical alloying of Mg-Al-Oxide and Mg-Zn-Oxide systems

Yasunori KONISHI, Makoto SUGAMATA, Junichi KANEKO and Masahiro KUBOTA

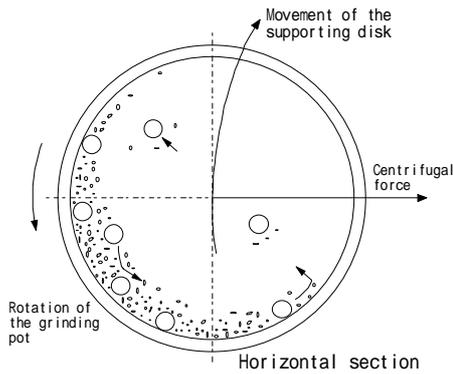


Fig.1 Movement of pot and balls of a planetary ball mill.

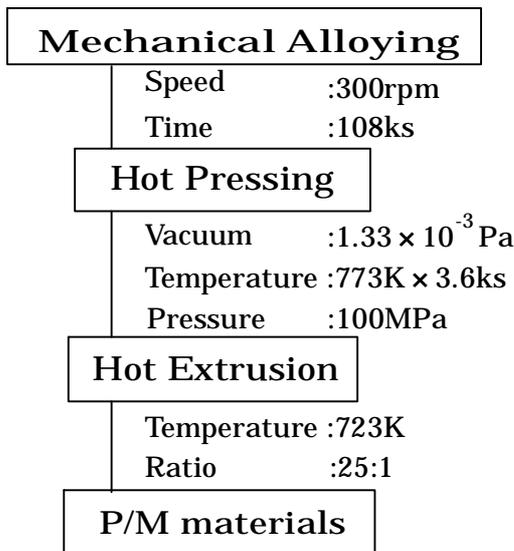


Fig.2 Process chart of P/M materials.

3. 材料評価

3.1. 硬さ試験

MA 処理した粉末の硬さをマイクロピッカース硬度計(荷重 98mN, 荷重保持時間 15s)を用いて測定し, P/M 材の硬さはピッカース硬度計(荷重 9.8N, 荷重保持時間 15s)を用いて測定した MA まま粉末と押出しまま材を 373K, 473K, 573K, 673K で 7.2ks 等時加熱しそれに伴う硬さの変化を測定した. P/M 材の測定面は押出方向に対して垂直な面である.

3.2. 光学顕微鏡組織観察

MA 粉末および P/M 材を熱硬化性樹脂に埋め込み, エメリー紙(#2000)で研磨した後に, 研磨用アルミナ粒子(0.3 ~ 0.05 μ m)によりバフ研磨を行い, ピクリン酸で腐食し光学顕微鏡で観察した. なお P/M 材の観察面は押出方向

に対して垂直な面とした.

3.3. X線回折

MA 粉末, MA 粉末を 573K および 673K で 7.2ks 加熱したもの, 押出しまま材およびこれを 673K で 7.2ks 加熱した P/M 材の構成相の変化を X 線回折により測定した. 回折速度 1.66×10^{-2} deg/s, 回折角 $2\theta = 20^\circ \sim 100^\circ$ の範囲を 40kV, 40mA の CuK 線を用いて X 線回折測定を行った.

4. 試験結果および考察

4.1 硬さ試験

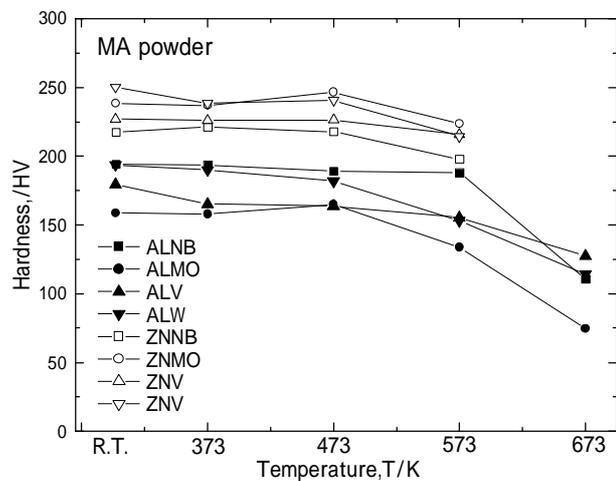


Fig.3 Hardness of MA powder annealed at various temperatures for 7.2ks.

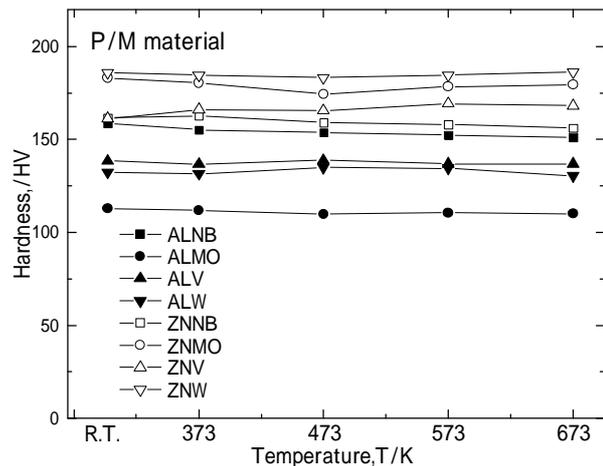


Fig.4 Hardness of P/M materials annealed at various temperatures for 7.2ks.

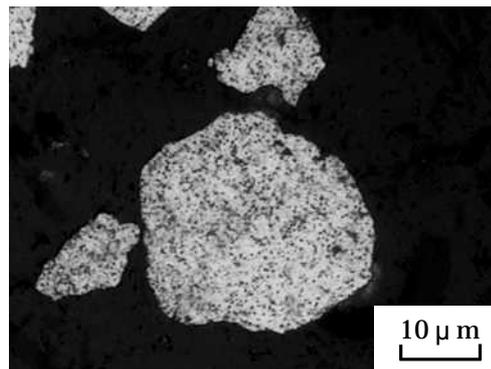
Fig.3 に MA 粉末の加熱処理による硬さの変化を示す. Al 系と Zn 系とを比較すると全ての系において Zn 系は高い硬さが得られた. 室温での硬さは全ての MA 粉末において 160HV 以

上を示した .MA 処理前の純 Mg の硬さ 40HV 程度に対して高い硬さを示す結果となった .これは MA 処理による化合物粒子の分散強化に加えて加工硬化によるものと考えられる .最も高い硬さを示したのは ZNW 系において 250.2HV を示した .また 573K の加熱処理後では最も高い硬さを示したのは ZNMO 系で 223.8HV であった .Al 系および Zn 系の両方の系において加熱処理温度の上昇に伴い硬さが低下した .Al 系では 573K まで緩やかな硬さの低下を示し Zn 系は 573K まで緩やかな硬さの低下を示し 673K で急激な硬さの低下を示した .これは加工硬化からの回復が原因と考えられる .

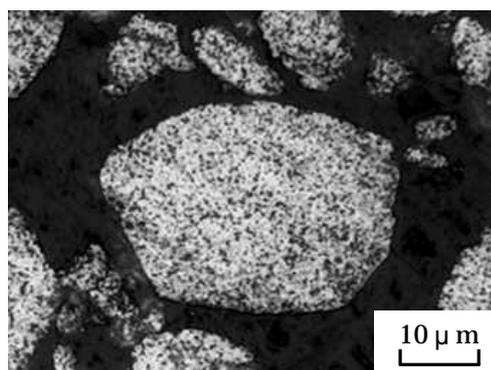
P/M 材の加熱処理による硬さの変化を Fig.4 に示す .試験材料中で最も高い硬さを示したものは ZNW 系で 186HV であった .Al 酸化物系では 110HV から 160 HV 程度 , Zn 酸化物系では 130HV から 190 HV 程度を示し P/M 材においても Al 系より Zn 系が高い硬さを示した .加熱処理において P/M 材の分散粒子の粗大化は起こらず ,組織の大きな変化は認められなかった .加熱処理による硬さの低下はほとんど認められず熱的に安定性に優れた P/M 材が得られた .

4.2. 光学顕微鏡組織観察

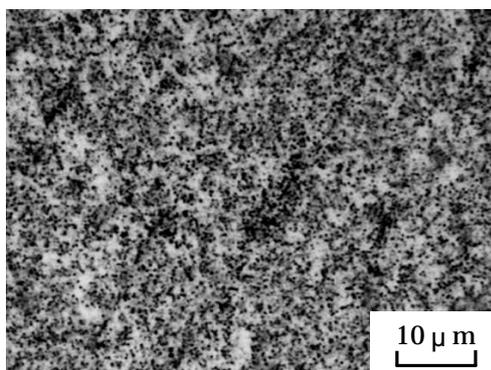
Fig.5 に一例として ALNB 系の(a)MA 粉末 , (b) 673K で 7.2ks 加熱した MA 粉末 , (c)押出しまま材 , (d) 673K で 7.2ks 加熱した押出しまま材の光学顕微鏡組織を示す . MA 粉末(a)のサイズは , 直径が 10~20 μm 程度であり , 内部に微細な粒子が均一に分散している様子が確認された .また 673K で 7.2ks 加熱処理した粉末(b)においても組織に大きな変化は見られなかった .押出しまま材(c)を MA 粉末と比較すると微細な粒子が均一に分散しているものの組織が粗大化していることが分かる .また P/M 材も加熱処理における組織の大きな変化は見られなかった .



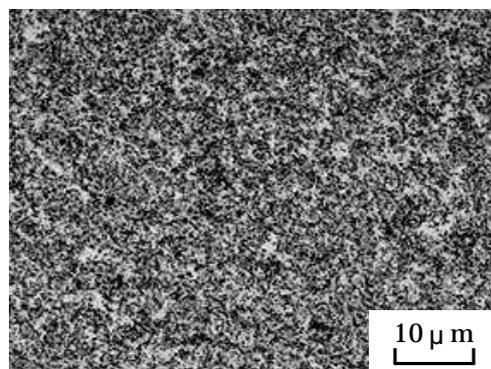
a) MA powder for 108ks.



b) MA powder heated at 673K for 7.2ks.



c) as-extruded P/M material.



d) extruded P/M material heated at 673K for 7.2ks.

Fig.5 Optical micrographs of ALNB materials.

4.3. X線回折結果

Fig.6 に一例として ZNWO 系の X線回折パターンを示す。(a)MA 粉末, (b) MA 粉末を 573K で 7.2ks 加熱処理した粉末, (c) MA 粉末を 673K で 7.2ks 加熱処理した粉末, (d)押出しまま材, (e) 押出しまま材を 673K で 7.2ks 加熱処理した P/M 材である。なお測定面は押出し方向に対して平行な面である MA 粉末(a)においては Mg の他に WO_3 と MgZn からの回折ピークが検出された。MA 処理中に WO_3 は分解せず Mg と Zn が固相反応を起こし MgZn を生成したことが分かる。573K で 7.2ks 加熱処理した MA 粉末(b)では WO_3 からの回折線強度が減少し, 673K で 7.2ks 加熱処理した粉末(c)において MgO からの回折ピークが検出された。これは MA 処理後の加熱処理により WO_3 が分解し酸素と Mg の一部が固相反応して生成したと考えられる。一方, 押出しまま材(d)および押出しまま材を 673K で 7.2ks 加熱処理した P/M 材(e)における回折線の変化は見られなかった。Fig.7 に ZNV 系の X線回折パターンを示す。MA 粉末(a)で V_2O_5 からの回折ピークは検出されず MA 処理中に V_2O_5 が分解したことが分かる。なお Al 系および Zn 系において MA 処理段階で添加した Nb_2O_5 および WO_3 は分解せず, MoO_3 および V_2O_5 は分解した。また還元された金属, またはその化合物からの回折ピークは検出されなかった。

5. 結言

- (1)MA 粉末の硬さは Al 系と Zn 系とを比較すると, 全ての系において Zn 系で高い硬さが得られ最も高い硬さを示したのは ZNW 系であり 250.2HV を示した。
- (2) P/M 材でも Zn 系が Al 系より高い硬さを示し, 押出しまま材において ZNW 系で 186HV を示した。加熱処理による硬さの低下はほとんど見られなかった。
- (3)全ての系において MA 処理により微細な粒子が均一に分散した組織であった。加熱処理

による組織の大きな変化は見られなかった。(4)Al 系および Zn 系において MA 処理段階で添加した Nb_2O_5 および WO_3 は分解せず, MoO_3 および V_2O_5 は分解した。また添加した酸化物が分解した段階で MgO が生成した。還元された金属またはその化合物の回折ピークは検出されない。

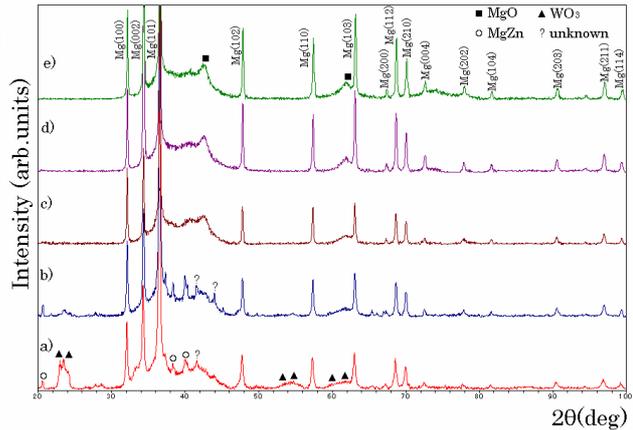


Fig.6 XRD patterns of ZNWO materials.

- a) MA powder for 108ks.
- b) MA powder heated at 573K for 7.2ks.
- c) MA powder heated at 673K for 7.2ks.
- d) as-extruded P/M material.
- e) extruded P/M material heated at 673K for 7.2ks.

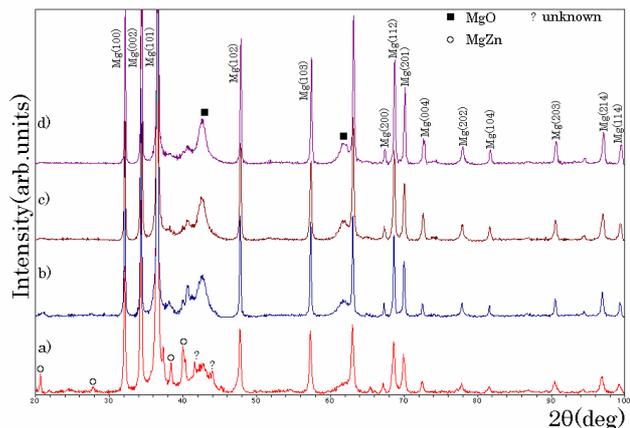


Fig.7 XRD patterns of ZNV materials.

- a) MA powder for 108ks.
- b) MA powder heated at 673K for 7.2ks.
- c) as-extruded P/M material.
- d) extruded P/M material heated at 673K for 7.2ks.