Al-遷移金属酸化物(MoO₃, NiO, Co₃O₄)系のメカニカルアロイング

| 日大生産工(院) | 大網慧流 | | |
|----------|------|---|--|
| 日大生産工 | 菅又 | 信 | |

1. 緒言

メカニカルアロイング(MA)法は,運動 する硬いボール間で粉末を繰返して接 合・粉砕させて合金化する技術である 軟 質のマトリックス粉末に硬質な添加粉末 を混合して MA 処理すると, 砕かれた硬 質な添加粉末はマトリックス中に微細に 分散する.また,硬いボール間で繰返し 塑性変形を受け高転位組織が導入される。 これらによりマトリックス粉末と添加粉 末間で固相反応が誘起される.この固相 反応を利用した高強度 Al 合金の作製が 報告されている 1). Al-Mg 合金粉末に遷 移金属酸化物(MoO3, NiO, Co3O4)粉末 を添加すると,固相反応によって生成し た化合物により, MA-P/M 材において高 い引張強さを示す 2).そこで,本研究で は純 Al 粉末に遷移金属酸化物粉末を添 加した MA-P/M 材における固相反応と その機械的特性を調べ、先に報告した Al-Mg 合金系と比較することを目的とした. 2. 実験方法

2.1 試料配合組成

純 Al 粉末 (平均粒径:20.2µm)に, MoO₃(4.7µm),NiO(7.5µm),Co₃O₄(5.4 µm)粉末の酸素が 3at%一定として添加 した混合粉を MA 処理した.Table 1 に 本研究で使用した4種類の合金の配合組 成および,先に報告した Al-Mg 合金粉末 に遷移金属酸化物粉末を添加した配合組 成を合わせて示す.

| Table | 1 | Starting | com | position | for | mechanical |
|-------|---|----------|-----|----------|-----|------------|
| | | alloying | and | material | des | signation. |

| Designation | Composition | | |
|-------------|-------------------|-------------------|--|
| Designation | at% | mass% | |
| AI | Al | AI | |
| AMO | AI-4MoO | AI-5.3MoO | |
| ANI | AI-6NiO | AI-8.1NiO | |
| ACO | AI-5.25Co O | AI-6.6Co O | |
| AM | AI-5.4Mg | Al-4.88Mg | |
| AMMO | AI-5.5Mg-4MoO | AI-4.88Mg-5.3MoO | |
| AMNI | AI-5.5Mg-6NiO | AI-4.88Mg-8.2NiO | |
| AMCO | AI-5.5Mg-5.25Co O | AI-4.88Mg-6.6Co O | |

2.2 MA 処理および P/M 材の作製

Fig.1 に MA 処理により得られた粉末 から P/M 材までの一連の作製工程図を 示す.MA 装置には乾式アトライター型 ボールミルを用いた.Fig.2 にその概略 図を示す.容量 5000ml のタンク内に軸 受鋼製の硬質のボール(17.5kg)と配合し た粉末(700g)を1チャージ分として装入 した.タンク外部を水冷し,酸化防止の ため一定流量の Ar ガスを流しながら, インペラー回転数 120rpm で 108ks の MA 処理をした.粉末の焼付き防止のた めにミリング助剤として 30cc のメタノ ールを分割して注入した.MA 処理終了 後,十分放置冷却し,Ar ガス雰囲気中で MA 粉末をタンクから取り出した.得ら れた MA 粉末を Ar ガス雰囲気のグロー ボックス中で Al 円筒管に充填した後, 金型中で 45ton の負荷を 60s 保持する冷 間プレスにより圧粉体とした. 圧粉体の 吸着ガスや吸着水分を除去するため,真 空中で 623K×3.6ks 加熱し脱ガス処理

 $\label{eq:mechanical alloying of} Al-transition\ metal\ oxide(MoO_3\ ,\ NiO\ ,\ Co_3O_4)\ systems$

Satoru OHAMI and Makoto SUGAMATA

した後,加圧圧力を 100MPa として, 673K で真空ホットプレス体とした.押 出温度で 1.8ks の予備加熱したホットプ レス体を,押出し温度 673K,押出し比 25:1,ラム速度 5mm/min の熱間押出に よって,直径 7mm の P/M 材とした.



Fig.1 Process chart for P/M materials.





3. 材料評価試験

3.1 光学顕微鏡組織観察

押出したままの P/M 材,電気炉で 473K,573K,673K,773K で 7.2ks, 873K では 7.2ks,86.4ks 焼きなました P/M 材の組織を光学顕微鏡により観察した. MA 粉末と垂直断面に切断した各 P/M をフェノール樹脂に埋込み,エメリー紙(~#2000)と研磨用アルミナ粒子(0.05µm)を用いてバフ仕上げをした後に腐食をさせて観察した.腐食液はケラー氏溶液(HNO3:2.5%,HCl:1.5%, HF:1.0%,H2O:95.0%)を使用した. 3.2 硬さ試験

押出したままの P/M 材と 473K,573K, 673K,773K,873K で7.2ks 焼きなまし た P/M 材をフェノール樹脂に埋込み,エ メリー紙(~#2000)と研磨用アルミナ粒 子(0.05μm)を用いたバフ仕上面を測定 面とした.ビッカース硬度計(荷重1kgf, 保持時間 20s)を用いて測定し,最高,最 低値を除いた 10 ポイントの平均値を硬 さ値とした.

3.3 X 線回折

MA 粉末および押出したまま,また 873k で焼きなました P/M 材の構成相を X線回折により同定した · MA 粉末は試 料ホルダーに固め,P/M 材は長さ約 18mm,厚さ約3mm に加工 し,エメリー紙(~#2000),研磨用アルミ ナ粒子(0.05μm)を用いてバフ仕上げし た面を回折面とした · 強度 40 kV,40 mA の CuK 線を用いて回折速度 0.0166deg/s,回折角2 = 20°~80°の 範囲で測定した ·

3.4 引張試験

P/M 材の引張試験は,室温,473K, 573K で行い,1 条件につき,3 本の平均値 より P/M 材の引張強さ,0.2%耐力,伸び を求めた.引張速度は 3mm/min とした.

4. 実験結果および考察

4.1 光学顕微鏡組織

Fig.3 に押出したままと 873K で 7.2ks 焼きなました AMC 合金の P/M 材の光学 顕微鏡組織を示す.押出したままの P/M 材では微細な化合物の均一な分散が観察 された.873K で 7.2ks の焼きなました P/M 材においては,焼きなましによって 粗大化した化合物が観察された.焼きな まし時間を 86.4ks としても化合物粒子 の顕著な粗大化認められなかった.他の 押出したまま,および焼きなました P/M 材ともに同様な組織が観察された.



Fig.3 Optical micrographs of as-extruded and annealed P/M material of Al-Co₃O₄ alloy. a):As-extruded material . b):Annealed materials .

4.2 P/M 材の硬さ

Fig.4 に純 Al 系 , 先に報告した Al-Mg 合金系 P/M 材の各試験温度で 7.2ks の焼 きなましによる硬さ変化を示す.MA 処 理をしていない純 AI 粉末からの P/M 材 を NON-Al として示す.MA 処理した P/M 材はいずれも,773K での焼きなま しによって硬さが低下し,873K ではさ らに軟化した.これは化合物の粗大化に より,分散強化の効果が低下したためで ある.酸化物を添加したすべての純 Al 系材料において,573Kから硬さの低下 がみられたが、これまでに報告した Al-Mg 合金系に酸化物を添加した AMNI 合金,AMCO合金では硬さの低下が見ら れなかった.純 Al 系と Al-Mg 合金系を 比較すると Al-Mg 系の P/M 材の硬さが 高いことが認められた.

4.3 X 線回折

Fig.6 に AMC 合金の MA 粉末,押出 たままの P/M 材の X 線回折ピークを





Fig.6 X-ray diffraction patterns of Al-6.6Co₃O₄ alloy.

Table 2 Constituent phases of MAed powderand as-extruded P/M material.

| Materials | AI | AMO | ANI | ACO |
|--------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| MA powder | AI | AI | AI,NiO | AI |
| as-extuted | AI,AI ₂ O ₃ |
| P/M material | | | | Co₂Al ₉ |
| Materials | AM | AMMO | AMNI | AMCO |
| MA powder | AI | AI | AI,NiO | AI |
| as-extuted | AI,AI ₂ O ₃ |
| P/M material | | | Al₃Ni | Co₂Al ₉ |

示す . Table 2 に純 Al 系および Al-Mg 合金系の X 線回折ピークから同定した MA 粉末 , 押出したままの P/M 材の構成 相を示す . MA 粉末では , 添加した遷移 金属酸化物の MoO₃, Co₃O₄ のピークは MA 処理によって消失している.ANI 合 金および AMNI 合金では遷移金属酸化 物が MA 処理によって完全に分解が進行 せずに,NiO のピークが検出された. P/M 材作製時の加熱によって,ANI 合金 では NiO が完全に分解した.ACO 合金 においては Co₂Al₉ が生成した.またいず れの試料において Al₂O₃ のピークが検出 された.

4.4 引張強さ

Fig.7 に純 Al 粉末に酸化物を添加した 系の押出たままの P/M 材による各試験 温度における引張強さを示す.室温にお いて MA 処理した P/M 材では, 370MPa 以上の引張強さを示し,ACO 合金が最も 高い 581MPa を示した.573K において も Al が 252MPa と高い引張強さを示し た.これは MA 処理によって固相反応が 起こりやすい状態となり, P/M 材作製時 の加熱により生成した化合の物分散によ って高い引張強さを示したと考えられる. Fig.8 に本研究で作製した Al および ACO 合金と Al-M 合金粉末をベースとし た AM 合金および AMCO 合金との引張 強さの比較を示す .Al と AM 合金の室温 引張試験では引張強さに顕著な差が見ら れた.これは Mg による固溶強化による と考えられる.しかし,高温となると Al よりも AM 合金において, 著しい引張強 さの低下が見られた. 高温における ACO 合金では引張強さの低下が少なく, AMCO 合金においては引張強さの低下 が著しい.このため 473K 以上の高温で は ACO 合金よりも AMCO 合金の引張強 さが下回った.

- 5. 結言
- 1. MA 処理した P/M 材では焼きなましに よって化合物の粗大化が認められた.



Fig.8 Tensile strength of P/M materials of Al Al-Mg,Al-Co₃O₄ and Al-Mg-Co₃O₄ at various test temperatures.

- 純 Al 系の MA 処理材では,高温焼き なましによって硬さの低下が認められ るが,Al-Mg 系では MgO の分散強化 によって硬さの低下が抑制される傾向 である.
- 純 Al 系と Al-Mg 合金系では,室温で は Al-Mg 系が高い引張強さを示した.
 AMCO 合金では高温において引張強 さの低下が顕著であり,ACO 合金より も低い引張強さを示した.

参考文献

- 金得圭,金子純一,菅又信:メカニカ ルアロイング法により作製したアル ミニウム-金属酸化物系粉末とその P/M 材の構造と性質,日本金属学会 誌,第57巻,第6号,(1993),679-685.
- 2) 大網慧流,菅又信:Al-Mg-遷移金属酸 化物系のメカニカルアロイング,軽金 属学会第116回春期大会講演概要集, (2009),115.