

メカニカルアロイング法による Mg-BFR 複合材料の創製

日大生産工（院） ○青木 翔

日大生産工

新妻 清純 日大生産工

久保田正広

1. 緒言

近年、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ることで高い機械的特性や優れた機能性を有した金属基複合材料(Metal Matrix Composite: MMC)が注目されている。MMCは、金属の特性(延性、韌性)とセラミックスの特性(高硬度、高耐摩耗性)を併せ持った材料であるため、航空宇宙産業、自動車産業や他分野で構造材料として応用が期待され研究が盛んに行われている¹⁾³⁾。しかし、多くの研究は機械的特性や耐摩耗性の向上を目的としており、新たな機能性として磁気特性が付与されたMMCの創製に関する報告はほとんどない⁴⁾。

著者らは、磁気特性の付与と機械的特性の向上の両方を達成させるために強化材として酸化物系硬磁性材料のバリウム(Ba)フェライトに着目した。磁性材料は、軟磁性材料と硬磁性材料の二つに大別される。軟磁性材料は、磁気特性の中でも保磁力(磁力を保持する力)が小さく透磁率(磁界に対して磁化する割合)が大きいため、外部磁界からの応答性に優れた材料であり、コイルやトランス等の磁心に用いられる。一方、硬磁性材料は、保磁力が大きいことを特徴としており、永久磁石として用いられる。Baフェライトは、安価で比抵抗が高いために高周波帯での磁気特性に優れるうえに、その機械的性質はセラミックスに類似しているため、イオン結合性または共有結合性といった結合に由来した高い硬度を有している。

硬磁性を有する金属基複合材料を作製するプロセスとしてメカニカルアロイング(mechanical Alloying: MA)法を適用した。メカニカルアロイング法は、固相状態で異種金属の粉末を混合・粉砕して機械的に合金化させ、過飽和固溶体や非晶質だけでなく微細なセラミックス粒子を母材中に均一に分散させることが可能である。また、ボールの衝突によりマトリックス粉末に対し加工硬化や結晶粒微細化の強化機構を同時に付与することができる。さらに、融点や沸点、比重差に依存せずほぼ全ての合金系に

対して常温で適用が可能であり、急冷凝固法よりも広い範囲にわたって合金化が可能であるという特徴をもっている⁵⁾⁶⁾。したがって、MA法は急冷凝固法よりも広範囲の組成での合金化が可能なおうえに加工硬化や結晶粒微細化により機械的特性も向上させることができる。

本研究では軽量の純マグネシウム粉末と硬磁性と高硬度を有するBaフェライト粉末をMA法により複合化することで高硬度と硬磁性を兼備したマグネシウム基複合粉末の創製を目的とした。作製したマグネシウム基複合粉末の硬度、磁気特性、構成相について評価した。

2. 実験方法

2.1 供試材の作製

純マグネシウム粉末(純度:99.92%,平均粒子径:275.9 μm)およびBaフェライト粉末(組成:BaFe₁₂O₁₉,平均粒子径:1.7 μm,飽和磁化:7.5×10⁻⁵ Wbm/kg,保磁力:162.2 kA/m)をMg-10,30,50 mass% Baフェライトの組成に配合した粉末を精密天秤を用いて1バッチあたり10g秤量した。これらの粉末と工具鋼製ボール70gおよび潤滑剤としてステアリン酸(組成:CH₃(CH₂)₁₆COOH)0.75gをアルゴン雰囲気中で容器に封入後、振動型ボールミルを用いて20,60,120,240 min.MA処理した。

2.2 供試材の評価

MA粉末の硬さ試験には、マイクロビッカース硬さ試験機を用いた。MA粉末はラピッドプレスを用いて樹脂に埋め込み、エメリー紙で研磨後、研磨用アルミナ粒子でバフ研磨した。バフ仕上げした面を測定面とし、荷重10g,保持時間15sで15ポイント測定し最大,最小値2つずつ除いた11ポイントから平均値を求め硬さとした。

MA粉末の構成相は、X線回折装置により同定した。MA粉末は、CorodionとIsoamylの混合溶液で試料ホルダーに固めてから測定を行った。測定は、40 kV, 60 mAの強度のCuKα線を用いて回折速度1.66×10⁻² /s, 回折角度2θ=20°~80°の条件

Fabrication of Mg-BFR composite material by mechanical alloying
Sho AOKI, Kiyozumi NIIZUMA and Masahiro KUBOTA

で行った。

MA 粉末の磁気特性(飽和磁化, 保磁力)は, 振動試料型磁力計 (Vibrating Sample Magnetometer : VSM)を用いて測定した. 初めに Ni 標準試料の粉末に 800 kA/m の磁界を印加し磁化値の校正を行った. その後, 各粉末試料の重量を $5.0 \pm 5\%$ mg とし, 電磁石のポールピースの間にある試料ホルダーに取り付けて 800 kA/m の磁界中で測定した.

3. 実験結果および考察

3.1 粉末の構成相

Fig. 1 に MA 処理時間の変化に伴う Mg-10mass% BFR 粉末の構成相を示す. MA 20~240 min. の範囲では, マグネシウムと Ba フェライト間で固相反応は生じなかった. また, MA 20 min. および 60 min. のマグネシウムの回折ピークよりも MA 120 min. および 240 min. の回折ピークはブロード化しており, 結晶子が微細化していると考えられる.

3.2 粉末の硬さ

Fig. 2 に MA 処理時間の変化に伴う純マグネシウム粉末および MA 粉末の硬さを示す. 純マグネシウム粉末の硬さは, メカニカルミリング (mechanical milling : MM) 20~120 min. では純マグネシウム MM 0 min. の原料粉末よりも低い値を示した. 一方, MM 240 min. 施した粉末の硬さは, 原料粉末よりもやや高い値を示した. これは, MM 20~120 min. では加工硬化や結晶子微細化よりも摩擦熱による回復が大きく寄与しており, MM 240 min. では回復よりも加工硬化や結晶子微細化による強化が上回ったためであると考えられる. MA 粉末の硬さも, MA 処理時間の増加に伴い増加する傾向を示した. しかし, MA 処理時間一定で Ba フェライト添加量の増加に伴う硬さの増加分は, MA 処理時間によって異なることが確認できる. そこで, 純マグネシウム粉末の結晶子微細化による強化分と MA 粉末の分散強化による強化分を定量的に評価することとした.

純マグネシウム粉末の MM 処理時間の変化に伴う結晶子サイズと硬さの関係を Fig. 3 に示す. ここで, 純マグネシウム粉末の結晶子サイズは, 34, 37, 48, 63° 付近の(002), (101), (102), (103)面の X 線回折ピークの半幅および回折角度を Scherrer の式⁷⁾に代入し, 算出した. 純マグネシウム粉末の結晶子サイズは, MM 20 min. から MM 60 min. にかけて 33 nm から 35 nm に増加し, これに伴い硬さが 38 HV

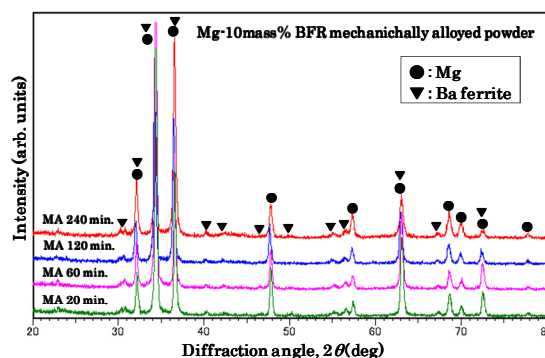


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of Mg-10mass% BFR powders with different mechanical alloying times.

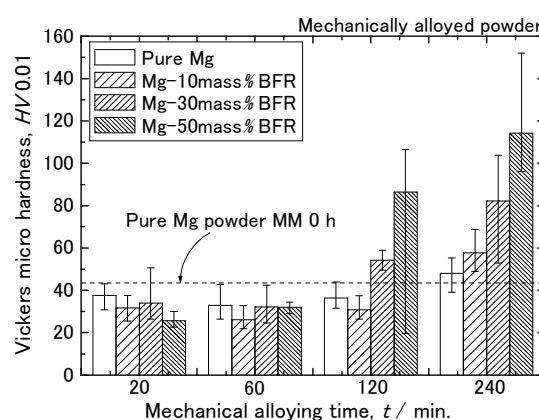


Fig. 2 Change in Vickers microhardness of pure Mg powder together with ferrite powder as a function of mechanical alloying time.

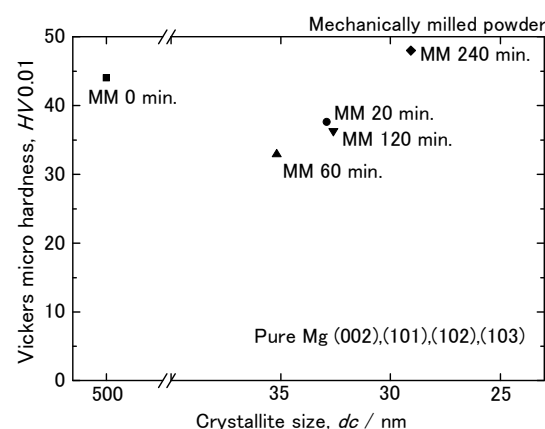


Fig. 3 Crystallite size vs. Vickers microhardness of MMed pure magnesium powder.

から 33 HV に減少した. そして MM 120 min. では, 再び MM 20 min. と同等の結晶子サイズまで減少し, 硬さも MM 20 min. と同様の値を示した. 最も処理時間の長い MM 240 min. 施した粉末では, 結晶子サイズが 29 nm まで減少し, 硬さは 48 HV と最も高い値を示した. 以上のことから, MM 処理した粉末

は, MM 60 min.まで結晶子が大きくなったことにより硬さが減少し, MM 120 min.以降では結晶子サイズの減少に伴い比例的に硬さが上昇すること認められた.

次に, Ba フェライト添加量の増加に伴う MA 粉末の硬さの変化を Fig. 4 に示す. 図中の点線は, マグネシウムと Ba フェライトの硬さ(Mg : 44 HV, BFR : 127.7 HV)から複合則を用いて算出した理論値である. MA 20 min.および 60 min.では, Ba フェライト添加量の増加に伴う増加傾向は認められなかった. これは, Ba フェライトの均一分散が達成されていない事を示唆している. 一方, MA 120 min.および 240 min.では Ba フェライト添加量の増加に伴い硬さが増加する傾向を示した. したがって, MA 20 min.および 60 min.では, Ba フェライトの均一分散が達成されていないが, MA 120 min.および 240 min.では, Ba フェライトの均一分散が達成されたために Ba フェライト添加量の増加に伴い硬さが増加する傾向を示したと考えられる. また, MA 120 min.と 240 min.の硬さの差は, マトリックスの結晶子微細化による硬さの増加分であると考えられる.

3.3 粉末の磁気特性

Fig. 5 に MA 処理時間の変化に伴う Ba フェライト粉末および MA 粉末の飽和磁化(左縦軸)と保磁力(右縦軸)を示す. MM 処理前の Ba フェライト粉末の飽和磁化値は, 7.5×10^{-5} Wbm/kg を示した. MM 処理した Ba フェライトの飽和磁化値は, 非磁性のステアリン酸の影響により MM 処理前の粉末よりもやや低い値を示したが, MM 処理による急激な値の低下は認められず, 組成に依存した値が得られた. MA 粉末の飽和磁化値も MA 処理時間の増加に伴う変化を示さず, Ba フェライト添加量分の値が得られた. Ba フェライト粉末の保磁力は, MM 0 min.で 162.2 kA/m を示し, MM 処理時間の増加に伴い低下する傾向を示し, MM 240 min.で 135.3 kA/m を示した. ここで, 既報^{8,9)}で酸化物系軟磁性材料である Ni-Cu-Zn フェライトに対し同様の条件で MM 処理を施した場合は, MM 処理時間の増加に伴い保磁力が増加する傾向を示した. これは, 保磁力が, 構造依存型の特性で, 結晶構造の変化や結晶粒径の増減によりその値が変化することに起因し, MM 処理時間の増加に伴い結晶子が微細化したために保磁力が増加したと報告している. 結晶子サイズと保磁力の

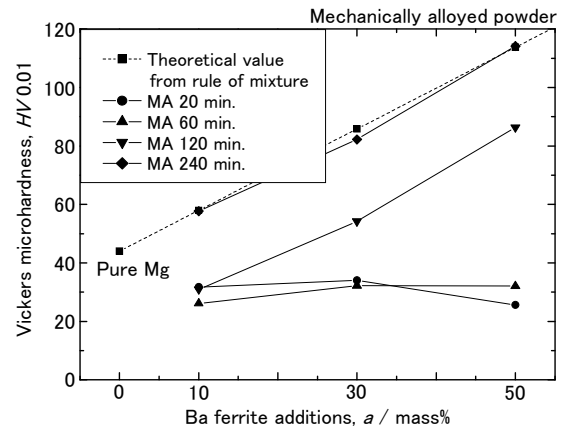


Fig. 4 Comparison of Vickers microhardness between theoretical value calculated from rule of mixture and experimental value as a function of Ba ferrite additions.

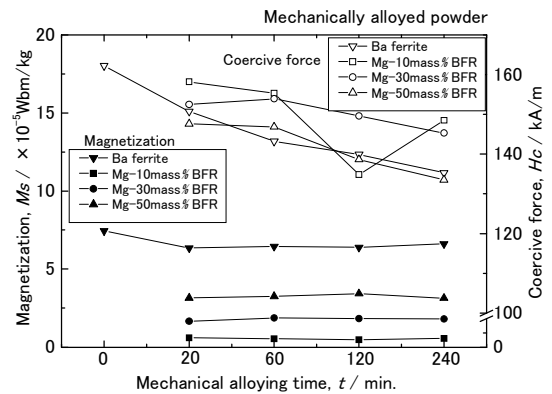


Fig. 5 Change in the magnetization and coercive force of MAed and BFR powders as a function of mechanical alloying time.

関係は, 一般的に結晶子が数十 nm まで減少した際, 保磁力は上昇するが, 数 nm 以下(アモルファス)になると 10^6 に比例して保磁力が急激に低下することが知られている¹⁰⁾. これは, 結晶子サイズが数十 nm 以上の粉末は多磁区で構成されているが, 数十 nm の粉末では単磁区となるため保磁力が最も高く, 数 nm 以下(アモルファス), すなわち, 単磁区よりも微細な粉末は保磁力が急激に低下するという概念で説明されている¹⁰⁾. 後藤らは, バリウムフェライト粒子の単磁区と二磁区の臨界粒子径を磁区観察が可能なコロイド SEM により観測した結果, 1.3 μm の粒子は単磁区で構成されており, それ以上の粒子径では二磁区以上の磁区で構成されている事を報告している¹¹⁾. 本研究で適用したバリウムフェライト粉末の平均粒子径は 1.7 μm であるためほぼ単磁区で構成されていることが示唆される. このような観点か

ら Ba フェライト粉末の保磁力が MM 処理時間の増加に伴い低下傾向を示したことを考えると, MM 0 min.の粉末は単磁区で構成されており, MM 処理時間の増加に伴い単磁区以下の大きさの粉末に微細化されたために保磁力が低下したと推察できる. MA 粉末の保磁力は, Ba フェライト MM 粉末よりも高い値を示した. また, 全ての MA 粉末において Ba フェライト粉末同様 MA 処理時間の増加に伴い保磁力は低下する傾向を示した. Ba フェライト MM 粉末よりも MA 粉末の方が保磁力が高い値を示したのは, 延性なマグネシウム粉末と共に MA 処理した Ba フェライト粉末の結晶子の微細化が抑制されたためと考えられる.

4. 結言

本研究では MA 法により高硬度と硬磁性を兼備したマグネシウム基複合粉末の創製を目的とし, 作製したマグネシウム基複合粉末の硬度, 磁気特性, 構成相について評価した. 得られた知見を以下に示す.

- 1) MA 法により作製した混合粉末は, 固相反応を生じておらず, 複合化できていることが確認できた.
- 2) マグネシウム粉末の硬さは, MM 20~120 min. では結晶子が大きくなることで純マグネシウム MM 0 min.の原料粉末よりも低い値を示したが, MM 240 min.施した粉末の硬さは, 結晶子微細化や加工硬化により原料粉末よりもやや高い値を示した. MA 粉末の硬さは, MA 120 min.および 240 min.では Ba フェライトの均一分散が達成されていたために Ba フェライト添加量の増加に伴い複合則に従い硬さが増加した.
- 3) MA 処理は, MA 粉末の飽和磁化に影響を及ぼさず, Ba フェライト添加量分の値が得られた. Ba フェライト粉末および MA 粉末の保磁力は, MA 処理時間の増加に伴い低下する傾向を示した. また, MA 粉末の保磁力は, Ba フェライト MM 粉末よりも高い保磁力を示した.
- 4) メカニカルアロイング法により硬磁性を有する Mg-BFR 複合粉末が創製できることが示された.

追記

本研究は, 久保田研究室 4 年生 勝亦健太君と共同で実験を行った研究成果である. 磁気特性の測定にご協力いただいた移川・新妻研究室 大学院 2 年生 三柴明寛君, 山口淳矢君に深く感謝申し上げます.

参考文献

- 1) K. Mizuuchi, K. Inoue, K. Hamada, M. Sugioka, M. Itami, M. Fukusumi and M. Kawahara, Processing of TiNi SMA fiber reinforced AZ31 Mg alloy matrix composite by pulsed current hot pressing, Mater. Sci. Eng. A, A367, 2004, 343-349.
- 2) 山崎晃弘, 金子純一, 菅又信, 純マグネシウムおよび Mg-Al 系合金と金属酸化物(MnO₂, Fe₂O₃)とのメカニカルアロイング, 軽金属, 52, 9, 2002, 421-425.
- 3) 佐々木元, 原俊輔, 吉田誠, 府山伸行, 藤井敏男, コンポキャスト法による Al₁₈B₄O₃₃/AZ91D マグネシウム合金複合材料の作製条件と組織の関係, 軽金属 52, 5, 2002, 216-220.
- 4) 松田健二, 池野進, 真嶋一彦, 森克徳, 西村克彦, 佐伯知昭, 磁性アルミニウム複合体, 日本国特許庁, 特開 2006-257513.
- 5) C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, Progress in Mater. Sci., 46, 2001, 32-39.
- 6) 徳満和人, ナノメタルの応用開発, (株)シーエムシー出版, 2008, 233.
- 7) C. Suryanarayana and M.G. Norton, X-Ray Diffraction A Practical Approach, Plenum Press, 1998, 207.
- 8) 青木翔, 久保田正広, メカニカルアロイング法と放電プラズマ焼結法で作製したアルミニウム基磁性材料の特性, 軽金属, 59, 12, 2009, 666-671.
- 9) 青木翔, 久保田正広, メカニカルアロイング法で複合化されたマグネシウム基強磁性粉末の特性, 60, 12, 2010 掲載予定.
- 10) G. Herzer, Grain structure and magnetism of nanocrystalline ferromagnets, IEEE. Trans. Magn., 25, 5, 1989, 3327-3329.
- 11) K. Goto, M. Ito and T. Sakurai, Studies on magnetic domains of small particles of barium ferrite by colloid-SEM method, Jpn. J. Appl. Phys., 19, 1980, 1339-1346.