研究論文

粉末押出法により作製した $\text{SiC}_p/2024\text{Al}$ アルミニウム合金複合材料の機械的性質に及ぼす脱ガスの影響

徐 柄權*・趙 庸卓*・李 智煥**

Effect of degassing treatment on mechanical properties of $\text{SiC}_p/2024\text{Al}$ composites fabricated by powder extrusion

Byoung-Kwon SUH*, Yong-Tak CHO* and Chi-Hwan LEE**

The effects of degassing treatment on mechanical properties of the $\text{SiC}_p/2024\text{Al}$ alloy composites fabricated by powder extrusion were investigated. The degassing temperatures determined from gas chromatography analysis of extracted gases were room temperature and 450°C . The undegassed powders and the powders degassed at room temperature and 450°C were extruded at 500°C . The principal gases extracted by degassing were H_2O and H_2 . The thickness and kind of the oxides formed on aluminum powder surface were characterized by Auger electron spectroscopy and scanning electron microscopy. The oxidation of aluminum powder surface was accelerated by H_2O above degassing temperature of 350°C . It was found that the oxides consist of MgO and Al_2O_3 . The mechanical properties of the composites degassed at 450°C were higher than those of the undegassed composites and the composites degassed at room temperature. These results show that the degassing treatment at high degassing temperature ($\sim 450^\circ\text{C}$) is necessary to improve the mechanical properties of the $\text{SiC}_p/2024\text{Al}$ alloy composites by powder extrusion.

Keywords: powder extrusion, degassing, oxide layer, $\text{SiC}_p/2024$ composites, tensile property

(Received February 26, 1996)

1. 緒 言

SiC 粒子強化アルミニウム合金複合材料は、従来のアルミニウム合金に比べ、比強度、比弾性、耐熱性および耐摩耗性等が優れているため、近年自動車産業や機械産業の分野において盛んに研究が行われている^{1)~5)}。一般的に、粒子強化金属複合材料の作製方法には鋳造法と粉末冶金法があるが、粉末冶金法は鋳造法に比べ分散状態が良好で、急速凝固された基地粉末が優れた機械的性質を有するため、 SiC 粒子強化アルミニウム合金複合材料の作製に広く用いられている。粉末冶金法による代表的な複合材料の作製法には真空ホットプレスを行った後、熱間押出し、鍛造あるいは圧延等の二次加工を施す方法がある^{6)~8)}。このような方法で作製した複合材料は引張強さおよび伸び等は優れているが、真空ホットプレス工程に長時間が必要とされるため、実用化の際、製造原価を上昇させる。したがって、真空ホットプレス工程を避けて粉末状態のまま押出しする粉末押出法が注目されている。

しかし、粉末押出法を用いる場合、アルミニウム粉末の表面状態が非常に重要となる。アルミニウム粉末の表

面にはアルミニウム酸化物や水酸化物等が形成されており、しかも水蒸気や O_2 ガス等が吸着されている^{12),13)}。これらを高温で粉末押出しする際、アルミニウムと反応し酸化物となって粉末と粉末との間の成形を妨害するだけでなく、 SiC 粒子とアルミニウム粉末との界面に欠陥を誘発する。このような酸化を抑制するためには脱ガスが必要であり、これに対する研究が Ti-Al-V 系合金^{14),15)} および Al-Fe 系合金^{12),16),17)} 等に関して、比較的多くの研究が行われてきた。しかし、2024アルミニウム合金複合材料の脱ガスに関する研究はあまり報告されていない。そこで本研究では、粉末押出法によって作製した $\text{SiC}_p/2024\text{Al}$ アルミニウム合金複合材料の機械的性質に及ぼす室温および高温での脱ガスの影響について検討することを目的とした。

2. 実験方法

供試材として、マトリックスには N_2 ガスアトマイズされた $44\mu\text{m}$ 以下の粒径の2024アルミニウム合金粉末(韓国 Changsung 社製、以下2024Al 合金と称する)を、強化材には平均粒径 $15\mu\text{m}$ の SiC 粒子(Nanko 社製)を用いた。2024Al 合金粉末を昇温する際、粉末表面の

* 仁荷大学校大学院 (韓国). Graduate School, Inha University (Korea).

** 仁荷大学校金属工学科 (韓国). Department of Metallurgical Engineering, Inha University (Korea).

水酸化物から分離される H_2O ガスと、この H_2O ガスとアルミニウムやマグネシウムが反応し酸化物を形成した後発生する H_2 ガスをガスクロマトグラフィを用いて分析した。ガスクロマトグラフィの真空度は2.6 Pa、昇温速度は $5^\circ\text{C}/\text{min}$ で、He ガスを100 ml/min で流しながら、サンプルループで100~500 $^\circ\text{C}$ の各50 $^\circ\text{C}$ 間隔で採取を行った。このように分析したデータを基に、アルミニウム粉末を粉末押出工程温度である500 $^\circ\text{C}$ で90 min 間熱露出を行った。熱露出を行った粉末の表面に形成する酸化物は Scanning Electron Microscopy (SEM) の Wavelength Dispersive X-ray analysis (WDX) により定量分析し、酸化層の厚さは Auger Electron Spectroscopy (AES) を用いて測定した。

このような結果に基づいて、脱ガス条件が SiC_p /2024Al 複合材料の機械的性質に及ぼす影響を調べるため次の方法で複合材料を作製した。10 vol% および 20 vol% の SiC 粒子と2024Al 合金粉末の分散および混合はメタノール中で約40 min 間超音波分散および機械的攪拌によって行った。混合された粉末を約80 $^\circ\text{C}$ の乾燥機で12 h 間乾燥させた後、直径50 mm×長さ80 mm のアルミニウム容器につめて、室温や450 $^\circ\text{C}$ の高温で180 min 間脱ガスを行った。

このように脱ガスを行った混合粉末と脱ガス処理なしの混合粉末それぞれについて、500 $^\circ\text{C}$ の押出温度、130 mm/min のラム速度で粉末押出しを行い、直径10 mm の棒状の複合材料を得た。これらに対し、硬度試験はマイクロビッカース計を用い、荷重0.3 kg、保持時間15 s として測定した。また、押出材を機械加工し、試験片の長手方向が押出方向と平行になるように棒状試験片（直径4 mm、標点距離20 mm）を作製し、室温引張試験（クロスヘッドスピード1 mm/min）を行い、引張強さと破断伸びを測定した。熱露出した粉末の表面、押出し

Fig. 1 Gas evolution during degassing treatment of atomized Al powders.

た材料の微細組織および破面の観察は SEM および Scanning trans-mission electron microscopy (STEM) を用いて調べた。

3. 結果および考察

3.1 ガス分析

Fig. 1 に各温度において2024Al 合金粉末から分離されるガスの相対濃度の変化を示す。300 $^\circ\text{C}$ 以下の温度範囲では主に水蒸気が分離されており、300 $^\circ\text{C}$ 以上では H_2 ガスの濃度が急激に増加して450 $^\circ\text{C}$ で最大になり、Tweed の QMS 分析結果¹⁸⁾と一致する。すなわち、水蒸気は300 $^\circ\text{C}$ 付近で最も分離され、 H_2 ガスは450 $^\circ\text{C}$ と500 $^\circ\text{C}$ の間で最も分離される。このような結果は以下に示す各温度範囲での反応式¹²⁾により生じるものと考えられる。

約150 $^\circ\text{C}$ 以下

150~350 $^\circ\text{C}$

(Hydroxide decomposition)

350~500 $^\circ\text{C}$

(Hydroxide decomposition)

上記の反応式によると、150 $^\circ\text{C}$ 以下ではアルミニウム粉末表面に物理吸着されていた水蒸気が蒸発し、分離される。150~350 $^\circ\text{C}$ では水酸化物の分離により水蒸気が発生し分離されるが、350~500 $^\circ\text{C}$ では水酸化物の分解によって水蒸気がアルミニウム粉末表面のアルミニウムやマグネシウムと反応して酸化物を生成させるため、 H_2

Fig. 2 SEM surface morphology of 2024Al powders thermally exposed at 500 $^\circ\text{C}$.

ガスが発生するものと考えられる。したがって、2024Al 粉末を昇温させる際起きる水蒸気とアルミニウムやマグネシウムとの酸化反応は350°C付近から始まることがわかる。

3.2 粉末の表面分析

N₂ ガスアトマイズされている元の粉末(a), 脱ガス処理なしで熱露出した粉末(b), 室温で脱ガス処理後熱露出した粉末(c)および室温から450°Cまで脱ガス処理後熱露出した粉末(d)の表面状態のSEM 結果を Fig. 2 に示す。(b)の表面状態は粉末と粉末とのすき間の酸素およびアルミニウム表面に生じる水蒸気との酸化反応により生成される酸化物に囲まれた粗い形状を示している。(c)と(d)の表面は(a)の急速凝固した元の粉末の表面と近い形状を保っている。しかしながら, SEM 観察では, 室温での脱ガス(c)と450°Cでの高温脱ガス(d)の表面の酸化の程度をはっきり区別することはできなかった。Fig. 3 に各脱ガス条件で熱露出したアルミニウム粉末表面をSEMのWDXによって定量分析した結果を示す。結果からわかるように, 脱ガスを行わずに熱露出したアルミニウム粉末は高温で脱ガスを行った粉末に比べ酸素およびマグネシウムの濃度が非常に増加している。この結果により, 2024Al 合金粉末に形成される酸化物はMgOとAl₂O₃であり, これはFieldの結果¹⁹⁾と一致する。また, 室温脱ガス時の酸化物の量は高温で脱ガス時の酸化物の量より増加する。これは, アルミニウム粉末間の酸素は室温脱ガスによりほとんど除去されるが, 上式のような反応により生成されたH₂Oは粉末表面のアルミニウムおよびマグネシウムと反応し酸化物を生成するためであると考えられる。

Fig. 4 に示すAESのDepth-profileを行った結果からわかるように, 脱ガスを行わずに熱露出した粉末の場合, 大気中の酸素と昇温中発生するH₂Oとの反応によ

Fig. 3 WDX quantitative analysis of 2024Al powders thermally exposed at 500°C.

り生成した酸化皮膜の厚さは少なくとも0.28 μm 以上であることがわかる。また, アルミニウム酸化物よりマグネシウム酸化物 (MgO) が優先的に粉末表面に形成されているのが観察できる。これは, マグネシウムの酸素に対する自由エネルギーがアルミニウムに比べ小さいため²⁰⁾, 粉末表面に固溶されているマグネシウム元素が優先的に酸化するためと考えられる。しかし, 高温脱ガス後熱露出を行った粉末の場合, 酸化皮膜の厚さは急速凝固された元の粉末よりやや厚い0.014 μm 程度である。このような酸化物はSiC_p/2024Al 合金複合材料を粉末押出しする際, 粉末同士の成形を妨害して複合材料の機械的性質に影響を及ぼすと考えられる。

3.3 微小硬さおよび室温引張り

各脱ガス条件による脱ガスを行った後粉末押出した複合材料について酸化物の影響を調べるために, 微小硬

Fig. 4 AES depth profiles at 2024Al powders treated under various conditions. (a) Atomized, (b) Thermal exposure at 500°C after undegassing and (c) Thermal exposure at 500°C after hot degassing.

さをマトリックス (0 vol% の SiC) と 10 vol% の複合材料について測定を行った。20 vol% の複合材料は、SiC 粒子が多く硬さを測れるマトリックスの部分が少なかったため、測定できなかった。Fig. 5 からわかるように、脱ガスを行わずに粉末押し出したものは、室温や高温で脱ガスを行ったものに比べ硬さが高い。また、室温で脱ガスを行った複合材料の硬さも高温で脱ガスを行った複合材料に比べ高い。これは Fig. 3 に述べたように大気中の酸素による酸化反応は起こらなかったが、押出温度まで昇温する際アルミニウム粉末表面から分離される水蒸気により酸化物が形成されて硬さが増加したと考えられる。Fig. 6 に各脱ガス条件によるマトリックスと複合材料の引張強さと破断伸びを示す。高温で脱ガスを行った複合材料が室温で脱ガスを行った複合材料と脱ガスなしの複合材料に比べ引張強さおよび伸びが向上することがわかる。高温で脱ガスを行った複合材料の引張強さが増加することは Fig. 7 に示す STEM による組織観察から説明できる。脱ガスを行わなかった複合材料の SiC 粒子と 2024Al 合金間の界面で MgO (A 部分) が生成されていることが観察できる。そして、この MgO の中に

粉末押し出しの際生成されるき裂 (矢印部分) を観察することができる。このようなき裂が引張試験の際欠陥として作用して脱ガスなしの複合材料の引張強さを減少するものと考えられる。また、Fig. 8 の引張試験材の破断面直下の微細組織で見られるように、脱ガスを行わなかった複合材料の場合、この MgO のき裂によって SiC 粒子とマトリックス間の界面から SiC 粒子が離脱していることが観察できる。しかし、Fig. 7(c) の高温で脱ガスした複合材料の STEM による組織観察では、SiC 粒子と 2024Al 合金間の界面の接合が非常に良好であるため MgO の生成は観察できない。これは高温での脱ガスによりアルミニウム粉末表面の酸素を抑制するためと考えられる。したがって、Fig. 8 に示すように高温で脱ガスを行った複合材料の場合、このような SiC 粒子の離脱現象は観察できず、引張方向に対して垂直方向に SiC 粒子が割れているから、高温で脱ガスを行った複合材料の界面の結合が優れていると考えられる。また、脱ガスを行わなかった複合材料の場合、20 vol% の複合材料が 10 vol% の複合材料より引張強さが小さい。これは SiC 粒子の体積率が増加すると、欠陥として作用する SiC

Fig. 5 Variation of micro-vickers hardness of the matrix and the composites with undegassing and degassing temperature.

Fig. 6 Tensile properties of SiC_p/2024Al composites with degassing and undegassing treatment.

(a) Undegassing

(b) EDX spectrum from A

(c) Hot degassing

Fig. 7 STEM micrographs and EDX analysis of 10 Vol% SiC_p/2024Al composites with degassing condition.

Fig. 8 Longitudinal microstructures of beneath fracture surface of $\text{SiC}_p/2024\text{Al}$ composites with degassing condition.

Fig. 9 SEM fractographs of SiC_p/Al composites with degassing condition.

粒子/oxide/2024Al 合金のような界面が増加するため、引張強さが減少したと考えられる。Fig. 9 に示す引張試験材の破断面を観察した結果、脱ガスを行わなかった複合材料の破断面からは、マトリックスと SiC 粒子の間にすき間が現れている。これは、 MgO のき裂と酸化物によるマトリックスと SiC 粒子間での結合妨害によるものと考えられる。また、 SiC 表面に酸化物と考えられる

粒子がついているのが観察できる。しかし、高温で脱ガスを行った複合材料の場合、脱ガスを行わなかった複合材料で見られる界面でのすき間は観察されず、 SiC 粒子付近のマトリックスが大きく伸びていることから、高温で脱ガスを行った複合材料の破断伸びが高いことが認められる。

4. 結 言

SiC 粒子強化2024アルミニウム合金複合材料の作製工程を単純化できる粉末押出法を用いて、脱ガスが複合材料の機械的性質に及ぼす影響を調べた結果、次のような結論を得た。

(1) 脱ガスにより分離されるおもなガスは水蒸気と H_2 ガスであり、水蒸気は 300°C 以下の温度で粉末表面に物理吸着している水蒸気の蒸発と水酸化物により生成されたものであり、 H_2 ガスは 300°C 以上の温度で水酸化物の分解により発生した H_2O 中の酸素がアルミニウム粉末表面のアルミニウムおよびマグネシウムとの反応により発生した副産物であると考えられる。

(2) 脱ガスを行わずに熱露出を行った粉末には、 $0.28\ \mu\text{m}$ 以上の酸化物が形成されるが、高温で脱ガスを行った後熱露出を行った粉末には約 $0.014\ \mu\text{m}$ の酸化物が形成される。また、脱ガスおよび熱露出により形成される主要酸化物はアルミニウムおよびマグネシウムの酸化物である。

(3) 高温で脱ガスを行った複合材料では、室温で脱ガスを行った複合材料に比べ、粉末押出中にアルミニウム粉末表面で発生する水蒸気を除去して粉末表面での酸化物形成を抑制することによって、SiC 粒子強化2024アルミニウム合金複合材料の引張強さおよび伸びが向上する。

本研究は1994年度教育部の新素材分野研究費支援によって行われたことを付記し、感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) A. L. Geiger and J. A. Walker: J. Met., **43** (1991), 8.
- 2) M. S. Zedalis, J. D. Bryant, P. S. Gilman and S. K. Das: J. Met., **43** (1991), 29.
- 3) W. C. Harrigan, Jr.: J. Met., **43** (1991), 32.
- 4) A. Mortensen and M. J. koczak: J. Met., **45** (1993), 10.
- 5) T. Tsujimura, K. Takao, A. Watanabe, Y. Sugai and E. Nishii: Proc. of an Inter. Sym. on Light Materials for Transfortation Systems (LiMat-93), (1993), 847.
- 6) 金武直幸, 野村正裕, 長 隆郎: 日本金属学会誌, **58** (1994), 1073.
- 7) 戸田裕之, 小林俊郎, 新家光雄: 日本金属学会誌, **58** (1994), 468.
- 8) 柳 承均, 菅又 信, 金子純一: 日本金属学会誌, **58** (1994), 1206.
- 9) 藤田達生, 清田文雄, 小島 陽: 軽金属, **38** (1988), 645.
- 10) 藤田達生, 清田文雄, 松村信之, 井上 誠, 小島 陽: 軽金属, **38** (1988), 653.
- 11) W. T. Nachtrab and P. R. Roberts: Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials, proc. of the 1992 Powder Met., World Conf., (1992), 321.
- 12) Y. W. Kim, W. M. Griffith and F. H. Fores: J. Met., **37** (1985), 27.
- 13) T. S. Srivatsan and T. S. Sudarshan: "Rapid Solidification Technology", Technomic, (1993), 345.
- 14) 李 龍泰: 大韓金属学会誌, **30** (1992), 284.
- 15) A. Kant and B. Straus: J. Chem. Phys., (1964), 3306.
- 16) H. Schlich, M. Thuman and W. Bank: Solid State Powder Processing, Ed. by A. H. Clauer and J. J. de-Barbadillo, The Minerals, Metals & Materials Society, (1990), 111.
- 17) 浅見重則, 松木英幹, 浅田喜介: 軽金属, **39** (1989), 481.
- 18) J. H. Tweed: Mater. Sci. Engineer., **A135** (1991) 73.
- 19) D. J. Field: Aluminium Alloys-Contemporary Research and Applications, Ed. by A. K. Vasudevan and R. D. Doherty, Academic Press, INC, **31** (1989), 523.
- 20) F. Habashi: "Principles of Extractive Metallurgy", Gordon and Breach, Science Publishers, INC, **2** (1969), 95.