純マグネシウムおよび Mg-Al 系合金と金属酸化物 (MnO_2 , Fe_2O_3) とのメカニカルアロイング*

山崎 晃弘**・金子 純一***・菅又 信***

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 52, No. 9 (2002), pp. 421-425

Mechanical alloying of magnesium and Mg-Al alloys with MnO_2 and Fe_2O_3 *

Akihiro YAMAZAKI**, Junichi KANEKO*** and Makoto SUGAMATA***

With a purpose of synthesizing dispersion strengthened Mg-based materials, powders of pure Mg and Mg-Al (AZ91) alloy were mechanically alloyed with addition of metal oxide (MnO_2 and Fe_2O_3). After mechanical alloying, the powders were consolidated by vacuum hot pressing and hot extrusion. Solid state reactions in the mechanically alloyed powders and extruded materials were studied by XRD and TEM. In all systems, the solid state reactions started during mechanical alloying and progressed during subsequent heat treatment. In Mg-Al-metal oxide systems, added MnO_2 and Fe_2O_3 were decomposed and formation of MgO and intermetallic aluminide compounds occurred. In the as-extruded materials, fine magnesium matrix grains of 100~200 nm in size were observed, and those extremely fine compounds of less than 20 nm in size were dispersed in the magnesium matrix. In Mg-Al- MnO_2 system, the 0.2% proof stress and specific strength of the as-extruded material in compression test were 596 MPa and 305 MPa/(Mg/m³), respectively.

(Received February 18, 2002)

Keywords: mechanical alloying, reaction milling, magnesium, Mg-Al alloy, MnO_2 , Fe_2O_3

1. 緒 言

メカニカルアロイング (以下, MA) 法は, まず Ni 基超合金中に Y_2O_3 粒子を分散させることで試みられ¹⁾, その後, Al 基²⁾, Fe 基³⁾, Cu 基⁴⁾等に適用されてきた。さらに, 非晶質⁵⁾などの非平衡相が MA 法により得られることが見出されたことにより, 幅広い研究が行われるようになった。また, 融点差や比重差が大きく溶解鋳造法では合金化が難しい合金や, 金属間化合物などの合金創製プロセスとしても研究が重ねられてきている。MA 法を適用して反応面積の増大と拡散距離の短縮および拡散係数の増大を図ることにより, 固相反応を促進することが可能である^{6), 7)}。酸化傾向の大きい延性金属マトリックスに金属酸化物を添加して MA 処理を行うことにより, 酸素の置換反応を誘起し, 還元された金属とマトリックス金属との合金化と酸化物分散粒子のマトリックス中での生成を図ることで, 高強度複合材料が創製可能である^{8), 9)}。著者らは Mg に SiO_2 , SnO_2 などの酸化物を添加して MA 処理を行うことにより MgO および Mg_2Si , Mg_2Sn などの分散した高強度 Mg 合金が得られることを報告し^{10), 11)}, Mg 基材料にもこの手法を適用できることを示した。

Fig. 1 The standard free energies of formation of the relevant oxides as a function of temperature.

本研究では純 Mg と, 溶質として Al を含む Mg 合金への酸化物 (MnO_2 , Fe_2O_3) 添加による MA 法の適用を試みた。これら金属酸化物は Fig. 1¹²⁾の酸化物の O_2 mol 当たりの標準生成自由エネルギー-温度線図に示すように Mg 中では熱力学的に不安定で, 酸素の置換反応により MgO が生成する

* 軽金属学会第101回秋期大会 (平成13年11月) にて一部発表。

** 日本大学大学院生産工学研究科大学院生 (〒275-8575 千葉県習志野市泉町 1-2-1) [現在: 日本大学生産工学部 (習志野市)].
Graduate student, Graduate School of College of Industrial Technology, Nihon University (1-2-1 Izumi-cho, Narashino-shi, Chiba 275-8575).
[Present: College of Industrial Technology, Nihon University (Narashino-shi, Chiba)].

*** 日本大学生産工学部 (習志野市). College of Industrial Technology, Nihon University (Narashino-shi, Chiba).

E-mail: kaneko@cit.nihon-u.ac.jp

ことが予想される。一方, Mn, FeはMgと平衡状態では化合物を形成しないが, それぞれAlと金属間化合物を形成する。そのためTiO₂を純MgおよびMg-Al合金に添加した場合に溶質AlによりTiO₂の分解が促進されたように¹³⁾, 本研究でも固相反応が進行し, さらにアルミナ化合物の生成によりMg合金の強度が向上すると思われる。本研究は, MAおよびその後の加熱中の固相反応に基づく構成相の変化とそれに伴う機械的性質の変化を明らかにすること, さらには高比強度のMg基材料を創製することを目的とした。

2. 試料および実験方法

純Mgとしては粒径約50 μmの粉碎粉を, Mg-Al合金としてはAZ91マグネシウム合金の切削粉を用いた。用いたAZ91合金の化学組成をTable 1に示す。この合金はZnを0.7 mass%含有しているが, 本実験においてZnは固相反応に関与しないので, Mg-Al二元系合金と見なした。これらにMnO₂, Fe₂O₃粉末(純度99.9%以上, 2 μm以下)を添加し, それぞれ酸素が5 at%となるように配合した。MA助剤としてのステアリン酸(CH₃(CH₂)₁₆CO₂H)は粉末装入量の3.85 mass%添加した。

純Mg粉末またはAZ91合金切削粉と, 酸化物粉末の混合粉末を容量500 mlのステンレス鋼製容器に共に入れ, 直径10 mmのステンレス鋼製ボールおよびステアリン酸と合わせてArガス雰囲気中で封入して, 遊星型ボールミル(Fritsch, P-5)によりMA処理を108 ks行った。なお, 1チャージ当たりの混合粉末量は25 gとし, ボールと粉末の重量比を約16:1とした。MA処理は, 容器の公転速度300 rpmで行い, 処理後のMA粉末はArガス雰囲気中で取り出した。これを真空ホットプレス(以下, HP)および熱間押出により固化成形した。得られたMA粉末をAZ31合金製容器に封入し, これを真空度 1.33×10^{-3} Paの下で3.6 ksかけて673 Kまで昇温し, 100 MPaの加圧を3.6 ks行うことでHP材を作製した。また, HP材を押出比25:1, 押出温度623 Kで熱間押出材とした。なお, 得られたMA粉末の形状は, 外径が10~20 μmのほぼ球状であった。

MAおよびその後の加熱における構成相の変化を調べるためにMA粉末のX線回折(XRD: Shimadzu XD-610)を行った。MA粉末を1.67 K/sの昇温速度で, Arガス雰囲気中において所定の温度まで加熱してXRDに供した。XRDはCuKα線を用いて, 回折速度 16.7×10^{-3} deg/sで行った。押出しま材の組織を透過型電子顕微鏡(TEM: JEOL JEM-2010)を用いて加速電圧200 kVで観察した。TEM用試料は硝酸5 vol%-エタノール溶液を用いて約245 Kで電解研磨を行った後, イオンミリングを照射角15°, ガン電圧2 kV, ガン電流0.5 mAで43.2 ks行って作製した。また, 本研究では機械的性質として硬さおよび圧縮強さ(0.2%耐力および比耐力)を調べた。MA粉末にはマイクロビッカース硬さ計を, 押出材にはビッカース硬さ計を用い, 10か所の硬さの平

均値を求めた。圧縮試験は, 押出しま材から押出方向を圧縮方向として直径5 mm, 高さ/直径=1~1.5の試験片を作製し, 初期ひずみ速度0.001/sで行い, 3本の平均値を求めた。また, 押出しま材の密度はアルキメデス法により求めた。

3. 実験結果および考察

3.1 Mg-Fe₂O₃系およびMg-Al-Fe₂O₃系の固相反応と組織

MA粉末および昇温加熱したMA粉末のXRDを行った。Mg-Fe₂O₃系粉末のXRD結果をFig. 2に示す。Fig. 2(c)のMA粉末ではMgマトリックスからの回折線に加えて添加した酸化物であるFe₂O₃からの非常に弱い回折線も検出された。MA粉末を603 Kまで昇温加熱することによってMgOやFeからの回折線が現れた。673 Kまで昇温加熱したMA粉末からはFe₂O₃の回折線は検出されなくなりMgOおよびFeの回折線強度が増加した。以上よりMA中および673 Kまでの昇温中に固相反応が起こった。ここでHPを673 Kで行ったことを考慮に入れると, HP材やその押出材では固化成形中に酸素の置換反応がすでに起こったことがわかる。

Fig. 3にMg-Al-Fe₂O₃系についてのXRD結果を示す。MA粉末では添加したFe₂O₃の残存が認められるが, 643 Kまで加熱したMA粉末ではMgOとFeの生成が始まり, その後の加熱でFe₂O₃の回折線が検出されなくなり, MgOやFeの回折線強度が増加した。733 K以上の温度まで加熱したところ, 分解したFeとAlとの化合物, AlFeからの回折線が検出された。以上よりMAおよびその後の加熱によりFe₂O₃が分解して, MgOとAlFeが生成することがわかった。

Mg-Al-Fe₂O₃系押出しま材のTEM組織をFig. 4に示す。Fig. 4(a)は明視野像であり, Fig. 4(b)の制限視野電子回折パターンからもわかるように, 微細結晶粒組織を形成している。Fig. 4(c)はFig. 4(a)中央の黒色の分散物(粒径: 5~10 nm)からのEDSスペクトルである。これより, この分散物はXRDで確認されている還元生成したFeであるこ

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of mechanically alloyed and heated MA powders of Mg-Fe₂O₃ system; (a) Mg, (b) Fe₂O₃, (c) as-MAed powder, (d) MA powder heated to 603 K, (e) MA powder heated to 673 K and (f) MA powder heated to 753 K.

Table 1 Chemical composition of AZ91 magnesium alloy (mass%)

Alloy	Al	Zn	Mn	Si	Cu	Ni	Fe	Ca	Mg
AZ91	9.2	0.7	0.27	0.02	0.001	0.000	0.005	0.002	bal.

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of mechanically alloyed and heated MA powders of Mg-Al-Fe₂O₃ system; (a) AZ91, (b) Fe₂O₃, (c) as-MAed powder, (d) MA powder heated to 643 K, (e) MA powder heated to 713 K, (f) MA powder heated to 733 K and (g) MA powder heated to 823 K.

Fig. 4 Transmission electron micrographs of the as-extruded material of Mg-Al-Fe₂O₃ system; (a) bright field image, (b) selected area diffraction pattern from the observed area and (c) EDS spectrum of Fe.

とがわかる。

これらの結果を合せて考えると, Mg-Fe₂O₃ 系および Mg-Al-Fe₂O₃ 系において, MA を 108 ks 行った粉末を 673 K まで加熱することにより, Fe₂O₃ が分解して MgO と Fe が生成する。Mg-Al-Fe₂O₃ 系では, さらに加熱を行うことで, 生成した Fe と溶質 Al が反応して AlFe が形成される。つまり,

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of mechanically alloyed and heated MA powders of Mg-MnO₂ system; (a) Mg, (b) MnO₂, (c) as-MAed powder, (d) MA powder heated to 823 K.

Mg および Mg-Al マトリックス中で Fe₂O₃ は分解して MgO と Fe が生成したことから, Fe₂O₃ の分解の促進に対する溶質 Al の寄与はとくに認められない。

3.2 Mg-MnO₂ 系および Mg-Al-MnO₂ 系の固相反応と組織

Mg-MnO₂ 系粉末の XRD 結果を Fig. 5 に示す。Fig. 5(c) の Mg-MnO₂ 系 MA 粉末では MnO₂ からの回折線は検出されず, Mg からのブロードな回折線のみ認められた。その後 MA 粉末を 823 K まで加熱したが, MgO の生成が認められるのみで Mn からの回折線は検出されなかった。Mg 中で熱力学的に Fe₂O₃ よりも不安定な MnO₂ は 108 ks の MA によって分解したと推察される。JCPDS カードによれば, α-Mn (No. 32-0637) の相対強度 100 のピークは $2\theta = 43.015^\circ$ に, β-Mn (No. 33-0887) の相対強度 100 のピークは $2\theta = 42.951^\circ$ に現れるはずであるが, これらは MgO (No. 45-0946) の相対強度 100 のピークが現れる $2\theta = 42.917^\circ$ に近い。それゆえ, 分解した Mn のピークが MgO のピークと重なっており, 判別できなかった可能性が考えられる。また, Mn は単体で Mg 中に非常に微細に存在しているために XRD で検出できなかったことも考えられるが, 確かな証拠を示すことはできない。

Mg-Al-MnO₂ 系の XRD 結果を Fig. 6 に示す。MA 粉末を加熱することで, 固相反応が起こり MgO や Al と Mn の金属間化合物が生成することがわかった。Al と Mn の金属間化合物は種類が多く Fig. 6 中には考えられる化合物に印をつけたのみで, 特定の化合物がいずれの回折線に対応するかは, 判別できなかった。なお, Fig. 6 中で認められる AlFe からの回折線は, MA 時に容器等から Fe が混入したことを示すものである。以上より, MA およびその後の加熱により MnO₂ が分解して, MgO やアルミナイド化合物が生成したことがわかる。

押出しまま材の結晶粒の大きさおよび化合物の分散状況を知るために押出しまま材の TEM 観察を行った。Mg-Al-

Fig. 6 X-ray diffraction patterns of mechanically alloyed and heated MA powders of Mg-Al-MnO₂ system; (a) AZ91 alloy, (b) MnO₂, (c) as-MAed powder, (d) MA powder heated to 623 K, (e) MA powder heated to 703 K and (f) MA powder heated to 823 K.

Fig. 7 Transmission electron micrographs of the as-extruded material of Mg-Al-MnO₂ system; (a) bright field image, (b) dark field image of Mg (101) ring.

MnO₂系押出しま材のTEM組織をFig. 7に示す。Fig. 7(a)は明視野像であり、Fig. 7(a)とほぼ同じ領域の制限視野電子回折パターンから得たMgマトリックスの暗視野像がFig. 7(b)である。これより押出しま材の結晶粒径は、非常に微細な結晶粒組織（粒径：100～200 nm）を有していることがわかる。さらにXRDで確認されているMgOの分散状況を確認するため、MgO(200)からの暗視野像を得た。これを明視野像と合せてFig. 8に示す。なお、Fig. 8(a), (b)中のリングは制限視野絞りの影である。これよりMgOの微細均一な分散が確認され、粒径が数nmであることがわかった。これは、XRDにおいて、MgOからの回折線は明瞭でなく、ブロードであることに対応している。また、分散物を多量に含んだ領域のTEM組織をFig. 9に示す。Fig. 9(a)は明視野像であり、Fig. 9(a)とほぼ同じ領域から得られた電子回折パターン中のリング直径約13.8 nmの回折スポットから得られた暗視野像がFig. 9(b)である。これよりFig. 9(a)中の分散粒子は、10～20 nmの大きさのほぼ同一の化合

Fig. 8 Transmission electron micrographs of the as-extruded material of Mg-Al-MnO₂ system; (a) bright field image, (b) dark field image of MgO (200) ring.

Fig. 9 Transmission electron micrographs of the as-extruded material of Mg-Al-MnO₂ system; (a) bright field image, (b) dark field image of Al₁₁Mn₁₄ (111) ring.

物であることがわかる。このリング直径より求めた格子面間隔は約0.218 nmである。これはAl₁₁Mn₁₄(111)のd=0.21900 nm (JCPDS No. 11-0520)と近い値である。このピークは、XRDでは2θ=約41.2°で出現する。これより、Fig. 9(b)中の分散物は、Al₁₁Mn₁₄であると同定できる。しかし、Fig. 6によると、MnAl₆、Al₁₁Mn₄などの他の化合物も同時に生成している可能性も残されている。いずれにせよ、押出しま材の段階でアルミナ化合物が生成していることがわかった。以上のことをFig. 1の酸化物の標準生成自由エネルギー-温度線図を含めて考えると、Mg-Al-MnO₂系ではMg-Al-Fe₂O₃系よりも低い温度で添加酸化物が分解しており、MnとMgOが生成し、分離したMnはAlと化合物を生成する段階により速く達していたと考えられる。

3.3 Mg-酸化物系およびMg-Al-酸化物系材料の機械的性質

Mg-Fe₂O₃系、Mg-MnO₂系でMAを108 ks行った粉末の硬さは、それぞれHV126、HV112であった。Mg-MnO₂系押出しま材では固化成形時の加熱により硬さがMA粉末よりも低下し、HV70程度にまで下がった。Mg-Fe₂O₃系押出しま材では固化成形時の加熱により硬さはほとんどかわらず、HV100以上の硬さを示した。

一方、Mg-Al-Fe₂O₃系、Mg-Al-MnO₂系でMAを108 ks行った粉末の硬さは、それぞれHV195、HV186であった。

Fig. 10 Compressive stress-stroke curves of the as-extruded materials of Mg-Al-Fe₂O₃ and Mg-Al-MnO₂ systems at room temperature.

この値と Mg-酸化物系 MA 粉末の硬さを比較すると、溶質 Al の存在により硬さが向上することがわかった。押出しま材の硬さは Mg-Al-Fe₂O₃ 系、Mg-Al-MnO₂ 系で HV136, HV156であった。なお、同条件下で AZ91合金鋳塊を押出したところ、押出しま材（以下 I/M 材）は HV58.3を示した。上記より、Mg-Al-酸化物系の硬さを、Mg-酸化物系の硬さと比較すると、溶質 Al による硬化量は合金系により大きく違いがあるものの MnO₂ を添加した系で最も高かった。Al の存在によりアルミナ化合物が生成し、Mg マトリックス中の分散物の量が増大したことにより、硬さが大きく向上することが示された。

高い硬さが得られた Mg-Al-酸化物系押出しま材に対して圧縮試験を行った。圧縮応力-変位曲線を Fig. 10に示す。Mg-Al-MnO₂ 系押出しま材では750 MPa 以上の圧縮強さが得られた。また、圧縮曲線では塑性変形領域が観察され、高強度であるに加えて、延性を合せて有していることがわかる。これらの圧縮曲線から求めた Mg-Al-Fe₂O₃ 系、Mg-Al-MnO₂ 系押出しま材の0.2%耐力を棒グラフ、比耐力を丸印で Fig. 11に示す。Mg-Al-Fe₂O₃ 系押出しま材 ($\rho = 1.94 \text{ Mg/m}^3$) の0.2%耐力は499 MPa、比耐力は258 MPa/(Mg/m³)、Mg-Al-MnO₂ 系押出しま材 ($\rho = 1.95 \text{ Mg/m}^3$) の0.2%耐力は596 MPa と高く、比耐力は、305 MPa/(Mg/m³) であった。これらは比較材の AZ91 I/M 材 ($\rho = 1.83 \text{ Mg/m}^3$) の274 MPa、150 MPa/(Mg/m³) の約2倍であり、今まで述べてきた結晶粒の微細化や酸化物などの微細均一な分散により、達成されたものである。

以上より、Mg-Al-酸化物系で MA およびその後の加熱により、酸化物の酸素の置換反応を起こさせることによって粒子を微細に分散して、従来にない高比強度 Mg 合金を創製することができた。

4. 結 言

純 Mg および Mg-Al 合金 (AZ91合金) に酸化物 (MnO₂, Fe₂O₃) を添加して MA 処理を行い、MA を108 ks 行った粉末を真空ホットプレスおよび熱間押出により固相成形した。MA およびその後の加熱による構成相の変化および組織が機械的性質に及ぼす影響を検討した。得られた知見を以下に記す。

(1) すべての系で MA 中およびその後の加熱により固相反応が進行し、MnO₂, Fe₂O₃ の分解が起こり、MgO の生

Fig. 11 Compressive proof strength of the as-extruded materials of Mg-Al-Fe₂O₃ and Mg-Al-MnO₂ systems, and the base alloy at room temperature.

成が起こった。Mg-Al-金属酸化物系では、まず添加酸化物の分解が起こって MgO と金属 (Mn および Fe) が生成し、その後金属 (Mn および Fe) と溶質 Al が反応してアルミナ化合物が生成した。

(2) すべての系の押出しま材ではマトリックスは100~200 nm の微細な結晶粒組織を呈していた。Mg-酸化物系では MgO の、Mg-Al-酸化物系押出材では MgO およびアルミナ化合物のマトリックス中への微細な分散が達成された。

(3) Mg-Al-MnO₂ 系、Mg-Al-Fe₂O₃ 系押出しま材では、HV156, HV136 の硬さを有し、0.2%耐力はそれぞれ596 MPa, 499 MPa と高く、比耐力は305 MPa/(Mg/m³)、258 MPa/(Mg/m³) を示した。Mg-Al-酸化物系に MA 法を適用することで、高比強度 Mg 合金の創製が可能であることが明らかになった。

おわりに、本実験に卒業研究生として協力された浅野祐一、高野文彦の両氏に深く感謝する。本実験に助言を頂いた久保田正広助手に深謝の意を表する。

参 考 文 献

- 1) J. S. Benjamin: Metall. Trans., **1** (1970), 2943.
- 2) J. S. Benjamin and M. J. Bomford: Metall. Trans., **8** (1977), 1301.
- 3) M. A. Miodownik, J. W. Martin and E. A. Little: Mater. Sci. and Tech., **10** (1994), 102.
- 4) M. A. Morris and D. G. Morris: Mater. Sci. and Eng., A111 (1989), 115.
- 5) A. Ye. Yermakov, Ye. Ye. Yurchikov and V. A. Barinov: Physics of Metals and Metallography, **52** (1981), 50.
- 6) G. B. Schaffer and P. G. McCormick: Metall. Trans., **21A** (1990), 2789.
- 7) L. Takacs: Nano-Structured Materials, **2** (1993), 241.
- 8) D. G. Kim, J. Kaneko and M. Sugamata: Materials Trans. JIM, **36** (1995), 305.
- 9) 青谷 理, 山崎晃弘, 金子純一, 菅又 信: 伸銅技術研究会誌, **37** (1998), 223.
- 10) 山崎晃弘, 金子純一, 菅又 信: 粉体および粉末冶金, **48** (2001), 61.
- 11) 山崎晃弘, 金子純一, 菅又 信: 粉体および粉末冶金, **48** (2001), 397.
- 12) I. Barin: Thermochemical Data of Pure Substances, VCH, New York, (1989).
- 13) 山崎晃弘, 金子純一, 菅又 信: 粉体および粉末冶金, **48** (2001), 935.