メカニカルミリングならびに熱処理による 純アルミニウム粉末の高硬度化

久保田 正広*

Journal of The Japan Institute of Light Metals, Vol. 62, No. 11 (2012), 419-423
© 2012 The Japan Institute of Light Metals

Enhanced hardness of pure aluminum powder by mechanical milling and heating

Masahiro KUBOTA*

Pure aluminum powders were mechanically milled (MM) using a vibration type of ball mill. Changes in hardness and solid-state reactions of the MMed pure aluminum powders have been examined by microhardness measurements and X-ray diffraction (XRD). Microstructure of the MMed pure aluminum powders was characterized by transmission electron microscopy (TEM). The Vickers microhardness of the pure aluminum powders increased from 44 to 138 HV after MM time from 0 to 4 h, respectively, and exhibited a broad hardness plateau at maximum hardness after MM time to 64 h. Characterizations of the solid-state reaction between the MMed powders and process control agent (PCA) after the systematically heating from 573 to 873 K for 24 h suggested the following products: Formation of γ - Al_2O_3 was observed in the 4 h MMed powders with heating from 773 K for 24 h, whereas the mixture of γ - Al_2O_3 and Al_4C_3 was observed in the 32 h MMed powders with heating from 773 K for 24 h. No significant microhardness changes in the MMed powders were observed after heating up to 873 K for 24 h due to the induced solid-state reaction. TEM observations suggested nanostructured pure aluminum was apparently formed by MM process.

(Received April 11, 2012 Accepted May 8, 2012)

Keywords: mechanical milling, pure aluminum, powder, solid-state reaction, hardness

1. 緒 言

純アルミニウムは成形性、耐食性、導電性および陽極酸化処理性に優れていることから、日用品、包装、建築および電気をはじめとする種々の産業分野で広範囲に使用されている¹⁾。

本研究では純アルミニウムの高強度化を達成するために、環境負荷の低減およびユビキタス化の観点から溶解鋳造法による合金化ではなく、粉末冶金法による強化を試みた。すなわち、粉末を粉碎しながら、同時に巨大なひずみの導入が可能なメカニカルミリング (Mechanical Milling: MM) 法を純アルミニウムに適用した。MM法とは、固相の状態粉末を撹拌・接合・破碎を連続的に繰返し、微細な粉末粒子を製造するプロセスである^{2),3)}。この処理によって、粉末には加工硬化だけでなく結晶粒微細化による強化が付与される。また、MM処理の際、金属粉末同士の過度な固着を防ぐために、安価でかつ環境負荷を低く抑えたステアリン酸 ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$) が潤滑剤として添加されている。ステアリン酸はユビキタス元素である炭素、水素および酸素で構成されており、これらの元素と金属元素がMM処理中またはその後の加熱によって固相で化学反応が誘起される。このときに生成する化合物

としては、純アルミニウムの場合、安定相の炭化アルミニウムやアルミナが報告されており、金属間化合物を添加しなくてもこれらがその場生成することで、粒子分散強化材を創製することも可能である^{4),5)}。すなわち、潤滑剤としてステアリン酸を粉末に添加し、MM処理した粉末または加熱された粉末には上記で述べた3つの強化機構が同時に発現する可能性があり、合金元素を添加しなくても粉末の強度レベルを向上させることが可能である。

本研究では、純アルミニウム粉末の特性を高めるためにMM法を適用し、得られた粉末の特性を評価した。さらに、MM粉末からバルク材を作製する際、加熱に対する相変化およびそれに伴う硬さへの影響を把握することは、最適固化成形条件を検討するうえで重要となる。このため、MM処理によって作製した粉末に対して、種々の条件下で熱処理を行い、純アルミニウムと潤滑剤として添加したステアリン酸との間で起こる固相反応過程を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

2.1 粉末の作製

出発原料として純度99.9%および平均粒子径100 μm の純ア

* 日本大学生産工学部機械工学科 (〒275-8575 千葉県習志野市泉町1-2-1)。College of Industrial Technology, Nihon University (1-2-1 Izumicho, Narashino-shi, Chiba 275-8575). E-mail: kubota.masahiro@nihon-u.ac.jp

ルミニウム粉末を用いた。精密天秤を用いて純アルミニウム粉末を10g, そして潤滑剤として添加するステアリン酸を0.25gになるように秤量した。アルゴンガス雰囲気としたグローブボックス内で純アルミニウム粉末, ステアリン酸および直径6mmの工具鋼製ボール70個を直径51mm×高さ64mmの工具鋼製容器に封入し, SPEX8000振動型ボールミルを用いてMM処理した。工具鋼製ボールと純アルミニウム粉末の質量比は7:1である。MM処理時間は4h, 8h, 32hおよび64hの4条件とした。粉末の取出しは, 急激な酸化を防ぐためにアルゴンガスで置換されたグローブボックス内で行った

2.2 材料特性の評価

MM処理前後の粉末および熱処理後の粉末を樹脂に埋込みエメリー紙およびバフで研磨後, マイクロビッカース硬さ試験機(荷重10g, 保持時間20s)でそれぞれの粉末に対して15ポイントずつ測定した。MM粉末の熱処理は, 573Kから873Kまでそれぞれ24h大気中で加熱した。

粉末の熱処理に対する化合物相の変化を調べるために, 粉末をIsoamylとCorodionの混合溶液を用いてガラス板に固定し, X線回折(島津XRD-610)を行った。使用したX線は管球強度2.4kW(60mA, 40kV)のCuK α 線で, 測定条件は回折角度 2θ が $20\sim 80^\circ$ および回折速度は $1.66\times 10^{-2}\text{deg/s}$ とした。

透過型電子顕微鏡(日本電子JEM 2100)を用いて, 加速電圧200kVでMM粉末の組織を観察した。MM粉末はメタノール中で超音波振動によって浮遊させ, その粉末をピペットで吸取り, カーボンコーティングされたCu製グリッド上に滴下し, 観察に供した。

3. 実験結果

Fig. 1に粉末の硬さとMM処理時間の関係を示す。MM処理前の硬さ(44HV)と比較して, 4hで粉末の硬さは急激に増加し138HVを示した。その後, 8hで粉末の硬さはわずかに減少したが, その後MM処理時間の増加とともに硬さは緩やかに増加した。しかし, 64hの粉末の硬さは123HVを示し, 最高硬さを示した4hの粉末より低い値を示した。これらの硬さの値には, 約 $\pm 10\%$ の誤差が含まれている。X線回折による解析では, MM処理時間が長くなっても化合物相の生成は認められなかった。この結果は, MM処理中に純アルミニウムとステアリン酸との間で固相反応は生じないことを

Fig. 1 Changes in the Vickers microhardness of pure aluminum powder as a function of mechanical milling time.

示唆している。

Fig. 2に4h, 8hおよび32hMM処理した粉末を573Kから873Kでそれぞれ24h加熱後の粉末の硬さを示す。加熱温度が573Kから873Kに上昇すると, それぞれの粉末の硬さは増加する傾向を示し, 軟化は認められなかった。特に, 純アルミニウムの融点933Kに近い873Kで24hの加熱に対しても, 粉末の硬さはMM処理したままの硬さと同等, もしくは高い値を示し, 優れた熱的安定性を示した。

Fig. 3に4h, 8hおよび32hMM処理した粉末を573Kから873Kでそれぞれ24h加熱後のX線回折結果を示す。4hの粉末(Fig. 3(a))では, 673Kまでは純アルミニウムからの回折ピークのみが同定されMM処理したままと同様だったが, 773Kで24h加熱すると $2\theta=46^\circ$ および 67° 付近に純アルミニウムと異なる回折ピークが認められ, それらのピークは $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ⁶⁾と同定された。加熱温度が873Kへ上昇すると同定された $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ のピーク強度は増加しており, 固相反応によって生成した $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の生成量が増加していることが示唆される。8hの粉末(Fig. 3(b))では, 673Kまでは固相反応は誘起されなかったが, 773Kになると $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の回折ピークとともに $2\theta=32^\circ$ および 55° 付近に新たな回折ピークが認められ, それらのピークは Al_4C_3 ⁷⁾と同定された。873Kでは773Kと同様の化合物相が認められたが, それらの回折ピーク強度はわずかに増加した。一方, 32hの粉末(Fig. 3(c))の場合, 573Kまでは固相反応は誘起されなかったが, 673Kで Al_4C_3 が生成し, 873Kでは Al_4C_3 の回折ピークとともに $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の回折ピークが認められた。MM処理をしていない純アルミニウム粉末に対して573Kから873Kで24h大気中で加熱した場合, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ や Al_4C_3 からの回折ピークは認められなかった。したがって, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ や Al_4C_3 の生成には炭素や酸素を含むステアリン酸のような潤滑剤を伴ったMM処理およびその後の加熱が必要である。また, 各MM粉末には工具鋼製容器やボールから鉄の混入が予想されたが, X線回折プロファイルにはコンタミネーションからの回折ピークは認められなかった。さらに, 加熱後のX線回折プロファイルにもマトリックスと鉄とのアルミナ化合物も認められなかった。したがって, MM処理中に鉄の混入はほとんどない

Fig. 2 Changes in the Vickers microhardness of mechanically milled pure aluminum powder after heating at various temperatures for 24h.

Fig. 3 X-ray diffraction patterns showing different phases formed by solid-state reaction in (a) 4h, (b) 8h and (c) 32h mechanically milled pure aluminum powder after heating at various temperatures for 24h.

ものと考えられる。

加熱によって固相反応が誘起され、生成した γ - Al_2O_3 の生成量と熱処理温度との関係をFig. 4(a)に示す。縦軸は熱処理により生成した γ - Al_2O_3 の回折ピーク強度（相対強度100, $2\theta=67.032^\circ$, (440))を純アルミニウムの回折ピーク強度（相対強度22, $2\theta=65.133^\circ$, (220))で除した値を回折ピーク強度比として示しており、この回折ピーク強度比を γ - Al_2O_3 の生成量として見積もった⁸⁾。なお、ここで純アルミニウムの相対強度100, $2\theta=38.472^\circ$ は γ - Al_2O_3 の相対強度80, $2\theta=37.603^\circ$ と回折ピークが重なるため計算に使用できなかった。そして、2番目に回折ピーク強度が高い純アルミニウムの相対強度47, $2\theta=44.738^\circ$ も γ - Al_2O_3 の相対強度100, $2\theta=45.862^\circ$ と回折ピークが重なるため使用できなかった。回折ピーク強度の扱いは、 γ - Al_2O_3 の融点が2523Kと高く本研究での最高加熱温度873Kでは結晶粒の粗大化に伴う回折ピーク強度の増加は考慮に入らなかった。MM処理時間が長くなるにつれて γ - Al_2O_3 の生成量が少なくなっており、この

Fig. 4 X-ray diffraction intensity ratios for (a) γ - Al_2O_3 and (b) Al_4C_3 in 4h, 8h and 32h mechanically milled pure aluminum powders after heating at various temperatures for 24h.

結果は γ - Al_2O_3 の固相反応が抑制されることを示唆している。一方、 Al_4C_3 の生成量の関係をFig. 4(b)に示す。縦軸は熱処理により生成した Al_4C_3 の回折ピーク強度（相対強度100, $2\theta=31.936^\circ$, (0112))を純アルミニウムの回折ピーク強度（相対強度100, $2\theta=38.472^\circ$, (111))で除した値を回折ピーク強度比として示しており、この回折ピーク強度比を Al_4C_3 の生成量として見積もった⁸⁾。MM処理時間が4hの粉末では加熱温度が上昇しても Al_4C_3 の生成はまったく認められなかったが、8hそして32hとMM処理時間が長くなると、加熱温度の上昇に伴って Al_4C_3 の生成量は増加する傾向が認められた。

32hMM処理した粉末の組織をTEMで観察した結果をFig. 5に示す。明視野像 (Fig. 5(a)) から粉末の大きさおよび形状は、それぞれ長軸で約 $1\mu\text{m}$ そして短軸で約 700nm の楕円形であった。MM処理前の粒子径が約 $100\mu\text{m}$ の純アルミニウム粉末がMM処理によって粉碎され、微細化されたことがうかがえる。明視野像 (Fig. 5(a)) から得られた制限視野電子線回折パターン (Fig. 5(b)) では、スポットではなくリング状として認められ、それぞれのリングは透過スポットに近い内側からアルミニウムの (111), (200), (220) および (311) からの回折と同定された。これらのリング状の回折パターンは、MM粉末が微細な結晶粒から構成されており、それらはランダムに配向していることを示唆している。粉末内部の結晶粒の大きさを観察した一例として、アルミニウムの (200) の回折リング (矢印) から得られた暗視野像 (Fig. 5(c)) では、 20nm 以下の結晶粒が均一に分布している様子を呈してお

Fig. 5 Transmission electron micrographs of MMed 32h powder: (a) bright field image, (b) selected area electron diffraction pattern ((arrow (200))) and (c) dark field image.

り、MM処理は結晶粒の微細化に効果的なプロセスであることが示された。

4. 考 察

4.1 粉末の特性

MM処理時間が比較的短い4hで粉末の硬さは最大となり、そのときの硬さはMM処理前と比較して約3倍の値を示した。X線回折パターンの解析では、 $2\theta=78^\circ$ 付近の(311)の回折ピークはMM処理前ではシャープなピークとして認められたのに対して、4hになると回折ピークのブロード化が認められた。ブロード化の理由として粉末に対してひずみが導入されたこと、そして粉末を構成している結晶子の微細化が達成されていることが考えられる^{9),10)}。これらの2つのパラメータを定量的に把握するために、Williamson-Hallの式¹¹⁾を用いて解析を試みたが、データのばらつきが大きく最小二乗法で直線近似することができなかった。しかしながら、MM処理をしていない粉末の平均粒子径は $100\mu\text{m}$ であり、その粉末一個がランダム方位の結晶子で構成されていると仮定した場合、その大きさが 500nm から $10\mu\text{m}$ 程度のとき、鋭いピークとして回折することが知られている^{9),10)}。本研究でもMM処理前の(311)の回折はシャープなピークとして認められたことから、結晶子の大きさは 500nm から $10\mu\text{m}$ の範囲にあると考えられる。MM処理後の粉末の結晶子の大きさは、Fig. 5(c)に示した暗視野像から32hの粉末で約 20nm まで微細化した。Eckertらが求めた面心立方格子を有する各金属の融点と最小到達結晶子の大きさの関係¹²⁾では、アルミニウムの結晶子の最小値は約 20nm と報告されている。この値は、本研究でTEMによる直接観察(Fig. 5)から得られた

値とよい一致を示した。

MM処理によって導入されるひずみ量を定量的に把握することはできなかったが、MM処理時間が4h以上になると容器内で局所的に発生する摩擦熱によって、MM処理中に導入されたひずみの一部が回復することが考えられる。また、MM処理中に粉末に導入されるひずみ量が弾性ひずみから塑性ひずみ領域に変化する際、工具鋼製ボールから受ける衝撃によって粉末が破碎してしまうことも考えられる。

以上の結果より、比較的短いMM処理中に粉末の結晶子の大きさが急激に小さくなり、同時に粉末にある程度のひずみが導入される。すなわち、結晶粒微細化と加工硬化の2つの作用によって、粉末の硬さは急激に増加したと考えられる。

4.2 固相反応

Fig. 3にX線回折パターンとして示したように、本研究では純アルミニウムに潤滑剤としてステアリン酸を添加してMM処理すると、その後の加熱により固相反応が誘起されることを明らかにした。MM処理をしていない純アルミニウム粉末を加熱しても固相反応が生じないことから、固相反応を誘起させるための条件は、まずステアリン酸を伴ったMM処理が必要なこと、次にMM処理された粉末を 673K 以上の加熱温度で24hの熱処理が必要なことである。

固相反応によって Al_4C_3 または $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ のどちらが優先的に生成するかは、MM処理時間、熱処理温度およびステアリン酸の添加量に大きく依存する。すなわち、MM処理時間が相対的に短く(例えば4h)、ステアリン酸の添加量が少ない 0.25g の場合、 Al_4C_3 の生成は認められず、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ のみが生成する。一方、MM処理時間が相対的に長くなると(例えば32h)、Fig. 4に示したように $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の生成が抑制され、逆に Al_4C_3 の生成が促進される。

潤滑剤に用いたステアリン酸の添加量が固相反応によって生成する化合物相にどのような影響を及ぼすかを明らかにするために、ステアリン酸の添加量を 0.25g から 0.35g に増加させて4hMM処理を行った。この粉末を 573K から 873K で24h大気中で加熱後の固相反応過程をX線回折によって調べた結果をFig. 6に示す。MM処理時間を相対的に短く設定し(4h)、ステアリン酸の添加量を 0.25g から 0.35g へ増加させることで、 Al_4C_3 の生成に必要な炭素の供給量を増加させ固相反応の促進を試みたが、熱処理によって生成する化合物相は $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ のみであった。一方、Fig. 3に示したX線回折パターンからも明らかのようにステアリン酸の添加量を一定とし(0.25g)、MM処理時間を4hから8hへ変化させ、得られた粉末を熱処理したとき、4hでは $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ のみが生成したのに対して、8hでは $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の生成とともに Al_4C_3 の生成も同時に認められた。したがって、これらの結果は固相反応による Al_4C_3 の生成を促進させるには、生成に必要な炭素の供給源であるステアリン酸の添加量を増加させるだけで不十分であることを示唆している。これは、純アルミニウムとステアリン酸が固相反応するとき、ステアリン酸のカーボンチェーンの末端は炭素ではなく、カルボニル基(COOH 基)、水酸基(OH 基)または酸素の可能性が考えられるからである。したがって、固相反応によって Al_4C_3 を生成させるためには、ステアリン酸の添加量よりはむしろMM処理時間(8h以上)に依存し、ステアリン酸のカーボンチェーンの末端が炭素になるようなプロセス条件を設定する必要がある。

Fig. 6 X-ray diffraction patterns showing γ - Al_2O_3 phases formed by solid-state reaction in 4h mechanically milled pure aluminum powder with 0.35g PCA after heating at various temperatures for 24h.

純アルミニウムの表面には、室温の状態で約1nmの Al_2O_3 がアモルファスとして被膜を形成しており、高温かつ長時間の加熱によってそれらの膜厚は大きくなり、かつ次第に結晶化し γ - Al_2O_3 へ相変態することが知られている¹³⁾。本研究では、MM処理をしていない純アルミニウム粉末を大気中で加熱しても、 γ - Al_2O_3 の生成は認められなかった。この結果からMM処理した粉末で加熱後に生成する γ - Al_2O_3 は、粉末の表面に形成している被膜の結晶化ではなく、内部酸化、すなわち潤滑剤として用いたステアリン酸の酸素とアルミニウムが固相反応として生成していることが考えられる。

MM処理時間が短いとき、 Al_4C_3 よりも γ - Al_2O_3 の生成が優先的に認められた理由として、固相反応を析出として考慮し、各格子間に生じるミスフィットを以下の式から求めた。

$$\text{ミスフィット} = (\text{面間距離}\alpha - \text{面間距離}\beta) / \text{面間距離}\alpha$$

ここで、面間距離 α にはアルミニウムの(111) $d=2.34\text{nm}$ を使用し、面間距離 β には γ - Al_2O_3 の(111) $d=4.56\text{nm}$ を使用した。また、 Al_4C_3 の面間距離 β には(0003) $d=8.336\text{nm}$ を使用した。その際、純アルミニウム(立方晶系 $a=4.049\text{nm}$)と γ - Al_2O_3 (立方晶系 $a=7.90\text{nm}$)は同じ面心立方格子で、Cube-on-Cubeの方位関係を示すと仮定し、純アルミニウムと Al_4C_3 (六方晶系 $a=3.38\text{nm}$, $c=24.99\text{nm}$)では、(111) // (0003)と仮定した。純アルミニウムと γ - Al_2O_3 のミスフィット(0.95)が純アルミニウムと Al_4C_3 のミスフィット(2.56)と比較して小さく、固相反応の際に必要な駆動力が結晶学的に小さいことが要因の一つと考えられる。一方、 Al_4C_3 の生成にはミスフィットの関係から γ - Al_2O_3 と比較して大きな駆動力を必要とする。このためMM処理時間を長くすることによって、固相反応を誘起しやすい拡散距離や熱力学的な非平

衡状態を創り出さなければならないことを示唆している。

5. 結 言

本研究では、振動型ボールミルを用いて純アルミニウム粉末に潤滑剤としてステアリン酸を添加しMM処理をした。得られたMM粉末および加熱後の粉末の硬さ測定および化合物相をX線回折によって同定した。また、TEMによる組織の直接観察を行った。得られた知見は以下の通りである。

粉末の硬さは、結晶子の微細化およびひずみの導入によってMM処理前の粉末と比較して約3倍の138HVを示した。MM処理された粉末を高温で加熱すると純アルミニウムと潤滑剤として添加したステアリン酸との間で固相反応が生じ、 γ - Al_2O_3 または/および Al_4C_3 が生成し、これらの化合物によって粉末の硬さは高温の加熱でも軟化しなかった。固相反応によって生成する γ - Al_2O_3 または/および Al_4C_3 は、ステアリン酸やMM処理時間に依存する。

MM法で作製した純アルミニウム粉末は、高硬度化されており、これらの粉末を加熱して固化成形する際、固相反応が誘起される可能性が示唆された。したがって、MM-SPS (Spark Plasma Sintering: 放電プラズマ焼結) プロセスによって耐熱性に優れた高強度純アルミニウムが創製できる可能性がある。

謝 辞

純アルミニウム粉末は、東洋アルミニウム株式会社のご厚意により提供されました。関係各位に感謝申し上げます。

参 考 文 献

- 1) アルミニウムハンドブック第6版, 日本アルミニウム協会, (2001), 4.
- 2) L. Lu and M. O. Lai: Mechanical Alloying, Kluwer Academic Publishers, (1998), 5.
- 3) C. Suryanarayana: Prog. Mater. Sci., **46** (2001), 1-184.
- 4) R. F. Singer, W. C. Oliver and W. D. Nix: Metall. Trans., **11A** (1980), 1895-1901.
- 5) P. S. Gilman and W. D. Nix: Metall. Trans., **12A** (1981), 813-824.
- 6) PDF:10-0425, γ - Al_2O_3 , International Centre for Diffraction Data, (1999).
- 7) PDF:35-0799, Al_4C_3 , International Centre for Diffraction Data, (1999).
- 8) J. K. Lai and I. F. Galbraith: J. Mater. Sci., **15** (1980), 1297-1305.
- 9) 早稻田嘉夫, 松原英一郎: X線構造解析, 内田老鶴圃, (1989), 119.
- 10) B. D. Cullity: Elements of X-ray Diffraction, Addison-Wesley Publishing, (1956), 100.
- 11) G. K. Williamson and W. H. Hall: Acta Metall., **1** (1953), 22-31.
- 12) J. Eckert, J. C. Holzer, C. E. Krill and W. L. Johnson: J. Mater. Res., **7** (1992), 1751-1761.
- 13) 軽金属協会標準化総合委員会: アルミニウムハンドブック (第4版), 軽金属協会, (1990), 51.