アルミナ粒子分散マグネシウムとマグネシウムで構成された積層成形放電プラズマ焼結体の作製*

川 森 重 弘¹ 藤 原 弘² 長 井 美 憲³ 春 日 幸 生¹

¹玉川大学工学部エンジニアリングデザイン学科

²静岡理科大学理工学部機械工学科

³プレス工業株式会社

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 81, No. 7 (2017), pp. 376–381

© 2017 The Japan Institute of Metals and Materials

Fabrication of Laminated Spark Plasma Sintered Compacts Composed of Alumina-Particle-Dispersed Magnesium and Magnesium

Shigehiro Kawamori¹, Hiroshi Fujiwara², Yoshinori Nagai³ and Yukio Kasuga¹

¹Department of Engineering Design, Tamagawa University, Tokyo 194–8610

²Department of Mechanical Engineering, Shizuoka Institute of Science and Technology, Shizuoka 437–8555

³Press Kogyo Co., Ltd., Kanagawa 252–0816

To reduce the weight of 20 vol% Al_2O_3 -particle-dispersed Mg ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mg}$) compacts produced by spark plasma sintering (SPS), which are much harder than practical high strength AZ91 Mg alloys, 20/0/20 vol% laminated SPS compacts sandwiching a lightweight 0 vol% $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mg}$ (0 vol%) layer between two 20 vol% $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mg}$ (20 vol%) layers were fabricated by a mechanical milling/SPS process, and their microstructures and mechanical properties were investigated. The density of the 20/0/20 vol% laminated SPS compacts was $1.88 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$, and they could be lightened to approximately 80% of the weight of equivalent 20 vol% SPS compacts. The 20/0/20 vol% laminated SPS compacts had a slightly higher hardness than the 20 vol% SPS compacts and a much higher hardness than AZ91 alloys. The bending strength of the 20/0/20 vol% laminated SPS compacts was almost the same as that of the 20 vol% SPS compacts, and was higher than the value calculated from those of the 20 and 0 vol% SPS compacts using the rule of mixtures. A new phase appeared at the flat interface between the 20 and 0 vol% layers with excellent adhesion to the adjoining layers, so this phase probably had a beneficial effect on the bending strength of the 20/0/20 vol% laminated SPS compacts. The new phase generated a monotonically decreasing hardness gradient from the 20 vol% layer to the 0 vol% layer and was formed by diffusion of Al and O from the 20 vol% layer and diffusion of Mg from the 0 vol% layer. The new phase most likely consisted of αMg , MgO , and $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$, and the concentrations of Al in the αMg , MgO , and $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ components of this phase were considered to decrease from the 20 vol% layer to the 0 vol% layer. [doi:10.2320/jinstmet.J2017010]

(Received February 27, 2017; Accepted April 28, 2017; Published June 2, 2017)

Keywords: mechanical milling, alumina-particle-dispersed magnesium, laminated spark plasma sintering compact, new phase, hardness, bending strength

1. 緒 言

近年、自動車の軽量化に伴い、Al合金の代替としてMg合金の需要が高まっている。しかしながら、一般的にMg合金は、Al合金よりも、硬さ、0.2%耐力、引張強さおよび曲げ強さなどの機械的性質に劣っている。Mg合金の機械的性質改善の手段として、粉末冶金法を用いてセラミックス粒子により強化した純Mg複合材料の作製とその機械的性質に関する研究が行われている¹⁻⁴⁾。

著者らは、今までの研究⁵⁻⁷⁾において、純Mgと0～30 vol% Al_2O_3 粒子をメカニカルミリング(MM)処理することで、純Mg粉末中に Al_2O_3 粒子が均一分散した複合粉末($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mg}$ 粉末)を作製し、それらの $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mg}$ 粉末を放電プラズマ焼結

(SPS)することで得た焼結体(SPS体)の機械的性質について調査した。その結果、20および30 vol% $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mg}$ SPS体は、高強度実用Mg合金AZ91の硬さ⁸⁾よりも高い値(200 HV以上)を示した。さらに、20 vol% $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mg}$ (20 vol%) SPS体の曲げ強さは、 Al_2O_3 粒子を含まない0 vol% $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mg}$ (0 vol%) SPS体よりも高い値が得られた。

しかしながら、 Al_2O_3 の密度($3.9\text{--}4.0 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$)は、Mgの密度($1.74 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$)に比べ2倍以上大きいため、 Al_2O_3 含有率の増加に伴い、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mg}$ SPS体の軽量性は失われていく。そこで、本報では、高い機械的性質が得られた20 vol% SPS体の軽量化のため、MM/SPS法を用いて、20 vol% $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mg}$ (20 vol%)層の間に軽量の0 vol% $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mg}$ (0 vol%)層を挟んだ20/0/20 vol%積層成形SPS体を作製し、その組織と機械的性質について調査した。

* Mater. Trans. 58(2017) 206–210に掲載

2. 実験方法

供試材として、純 Mg 粉末(粉末粒径 180 μm , 株式会社高純度化学研究所製, 純度99.5%)と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子(粉末粒径 1 μm , 株式会社高純度化学研究所製, 純度99.9%)を用いた. アトライト型ボールミルの Al_2O_3 製容器内に直径 5 mm の Al_2O_3 製ボールを 3 dm^3 投入し, Mg 粉末と 20 vol% Al_2O_3 粒子の混合粉末 0.2 dm^3 およびミリング助剤として混合粉末に対して 4 mass% のステアリン酸を入れ, Ar ガス雰囲気中, Al_2O_3 製アジテーターム回転数 300 rpm $\times$ 180 ks で MM 処理を行った. また, Al_2O_3 粒子を含まない Mg 粉末もまた, 同様の方法にて MM 処理した.

以上の方法により, 20 vol% Al_2O_3 粒子分散 Mg (20 vol%) 粉末および Mg (0 vol%) 粉末を得た. Fig. 1 に 20 vol% 粉末の断面 SEM 写真を示す. MM 処理することで, Mg 粉末中に均一に Al_2O_3 粒子が分散しており, 処理前の Mg 粉末粒径および Al_2O_3 粒子径よりも小さくなっていることがわかる. Fig. 2 に, 20/0/20 vol% 層構造を有する積層成形 SPS 体(20/0/20 vol% 積層成形 SPS 体)の製造プロセスを示す. 所定量の 0 および 20 vol% 粉末を 20, 0 および 20 vol% 粉末の順番で, 穴径 20 mm の SPS 用グラファイト製ダイスに入れ, 油圧プレス機

Fig. 1 Cross-sectional SEM image (a) and higher magnification (b) of 20 vol% Al_2O_3 -particle-dispersed Mg powder.

Fig. 2 Fabrication process for laminated SPS compacts.

にて成形圧力 20 MPa で粉末ごとに圧粉成形した.

20/0/20 vol% 積層成形圧粉体は, SPS 装置(DR. SINTER LABTM SPS-515S; 富士電波工機株式会社製)にて, Ar ガス雰囲気中, SPS 温度 878 K, 成形圧力 40 MPa, 保持時間 0.6 ks で焼結した. グラファイト製ダイスを 323 K まで炉冷すること, 20/0/20 vol% 積層成形 SPS 体が得られた.

20/0/20 vol% 積層成形 SPS 体は, 両面を均等にエメリー研磨およびバフ研磨することで, 20 vol% 層と 0 vol% 層の厚さが 1 対 4 になるように調整した. また, 比較材として 0 および 20 vol% SPS 体も Fig. 2 に示す製造プロセスを用いて作製した.

Al_2O_3 /Mg 粉末および SPS 体の組織観察および定性分析は, 光学顕微鏡(STM-UM; オリジナル株式会社製), SEM(VE-9800S; 株式会社キーエンス製), EDS 分析装置(G-XM2; アメテック株式会社製)および XRD 測定装置(RAD- III B; 株式会社リガク製)を用いて行われた. 各 Al_2O_3 /Mg SPS 体表面および 20/0/20 vol% 積層成形 SPS 体断面の硬さは, それぞれビッカース硬さ試験機(MV-1; 株式会社森試験機製作所製, 試験力 49 N)およびマイクロビッカース硬さ試験機(MVK-F; 株式会社明石製作所製, 試験力 0.098 N)にて測定された.

各 Al_2O_3 /Mg SPS 体表面のビッカース硬さは, いずれも 3 試験片(1 試験片につき 5 箇所測定)測定し, その平均値を“各 SPS 体表面の硬さ”とした. また, 20/0/20 vol% 積層成形 SPS 体断面のマイクロビッカース硬さは, 20 vol% 層から 0 vol% 層へ向かって 5 ライン(1 ラインにつき 20~40 μm 間隔で 13 箇所測定)測定し, その平均硬さに近いラインを“積層成形 SPS 体断面のマイクロビッカース硬さ分布”とした.

各 SPS 体を放電加工機にて, 長さ 19.6 mm $\times$ 幅 5.0 mm $\times$ 厚さ 1.4 mm の曲げ試験片に加工後, 試験片両面をバフ研磨し, 20 kN 万能試験機(SC-20CJ; 株式会社東京衡機試験機製)を用いて, クロスヘッド速度 2.0 mm/min にて三点曲げ試験を行った. 試験片が破断するまでの最大荷重から, 一般式⁹⁾を用いて, 曲げ強さを求めた.

3. 結果および考察

3.1 20/0/20 vol% 積層成形 SPS 体の断面観察

Fig. 3 に 20/0/20 vol% 積層成形 SPS 体の光学顕微鏡による断面写真を示す.

両端部および中央部は, それぞれ 20 vol% 層および 0 vol% 層であり, 20 および 0 vol% 層界面に新しい相が現れていることがわかる. その新しい相は, ほぼ一定の厚さであり, その厚さは約 40 μm であった.

3.2 20/0/20 vol% 積層成形 SPS 体の特性

Fig. 4 に 20/0/20 vol% 積層成形 SPS 体表面(20 vol% 層), 20 および 0 vol% SPS 体表面の XRD 結果を示す. それらの結果から, 0 vol% SPS 体の構成相は, Mg および MgO と同定した. 20 vol% SPS 体の構成相は, Mg, Al_2O_3 , MgO および $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ となり, 20/0/20 vol% 積層成形 SPS 体表面(20 vol% 層)も同様の構成相が同定された.

SPS 処理中, $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ は Mg と Al_2O_3 の固相反応によって 20

Fig. 3 Cross-sectional optical macrograph (a) and higher magnification (b) of a 20/0/20 vol% laminated SPS compact. The volume ratio of 20 vol% $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mg}$ to 0 vol% $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mg}$ was 4 to 1.

Fig. 4 XRD results from the surfaces of 20/0/20 vol% laminated (a), 20 vol% (b), and 0 vol% (c) SPS compacts.

vol%層中の Mg と Al_2O_3 粒子の界面近傍に生成する⁵⁻⁷⁾。Mg と Al_2O_3 の固相反応が平衡状態での反応であるならば、Al-Mg 系平衡状態¹⁰⁾ から、温度 710 K で Mg 中の Al の固溶限は最大値 (11.5 mol% Al) となり、以下の反応式でほぼ表すことができる。

ここで、式(1)に示す Al は Mg 中に固溶している。Al と O は、Mg と Al_2O_3 粒子の界面で分解し、Al は Mg 中に固溶し、O は Mg と反応して MgO を生成する。Mg と Al の固溶体 (αMg) 中の Al 固溶限を超えると、 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ が生成する⁵⁻⁷⁾。

MgO と Al_2O_3 粒子の固相反応により、 MgAl_2O_4 (スピネル) も生成する可能性が考えられるが、今までの研究⁵⁻⁷⁾ における XRD や TEM-EDS の結果からは、スピネルを同定することはできていない。このことから、スピネルは生成しているとしても非常に少ない量である可能性が高い。

Fig. 5 に 20/0/20 vol% 積層成形 SPS 体、20 vol% SPS 体および 0 vol% SPS 体の密度を示す。積層成形 SPS 体の密度は、 $1.88 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$ となり、20 vol% SPS 体の密度 ($2.28 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$) の約

Fig. 5 Densities of 20/0/20 vol% laminated, 20 vol%, and 0 vol% SPS compacts.

80%であった。積層成形 SPS 体の密度は、20および 0 vol% SPS 体の実測密度から複合則を用いて計算した値 (灰色部分) とほとんど同じとなっている。新しい相の密度は、現段階では未知であるが、0 vol%層と 20 vol%層の間の値になると考えられるため、新しい相を 0 または 20 vol%層に含んだ計算値をそれぞれ下限値および上限値として、値に範囲をもたせた。

Fig. 6 に 20/0/20 vol% 積層成形 SPS 体表面層、20 vol% SPS 体および 0 vol% SPS 体のビッカース硬さおよび比硬度を示す。Fig. 6(a) で示すように、積層成形 SPS 体は、20 vol% SPS 体よりもわずかに高い硬さ値、215 HV を有し、AZ91 Mg 合金⁸⁾ よりも遥かに高い値を示して。

粉末冶金法を用いて作製したセラミックス粒子強化純 Mg 複合材料の機械的性質に関して調査した他の文献値¹⁻³⁾ では、65 HV ~ 179 HV と報告されており、本報のほうが高い値を得ている。

積層成形 SPS 体の軽量かつ高硬度を表すために、密度をビッカース硬さで除した値を取り入れ、それを“比硬度”と定義した。Fig. 6(b) で示すように、積層成形 SPS 体は、20 vol%

Fig. 6 Vickers hardness (a) and specific hardness (b) of 20/0/20 vol% laminated, 20 vol% , and 0 vol% SPS compacts.

Fig. 7 Bending strength (a) and specific strength (b) of 20/0/20 vol% laminated, 20 vol% , and 0 vol% SPS compacts.

SPS 体よりも高い比硬度を有していることがわかる。

Fig. 7 に 20/0/20 vol% 積層成形 SPS 体, 20 vol% SPS 体および 0 vol% SPS 体の曲げ強さおよび比強度を示す。Fig. 7(a) で示すように, 積層成形 SPS 体の曲げ強さは, 20 vol% SPS 体の値とほとんど同じであり, 密度と同様の方法を用いて 20 および 0 vol% SPS 体の曲げ強さから計算した値(灰色部分)よりも高いことがわかる。“比強度”と同様に, 曲げ強さを密度で除した値を“比強度”と定義した。Fig. 7(b) で示すように, 積層成形 SPS 体は, 20 および 0 vol% SPS 体よりも高く, さらに計算値よりも高い比強度を有していることがわかる。

Fig. 8 に曲げ試験後の破断した 20/0/20 vol% 積層成形 SPS 体側面の光学顕微鏡写真を示す。Fig. 8(a)–8(d) で示すように, 各箇所での新しい相と 0 および 20% 層界面での剥離は見られないことから, 新しい相と各層の密着性は良好であることがわかる。

20/0/20 vol% 積層成形 SPS 体の曲げ強さを, 20 vol% SPS 体, 0 vol% SPS 体および新しい相の各曲げ強さの複合則で表すことができると仮定すると, 新しい相の曲げ強さは,

20/0/20 vol% 積層成形 SPS 体, 20 vol% SPS 体および 0 vol% SPS 体の各値から, 以下の式で計算できる。

$$\sigma_{20/0/20} = \sigma_{20}V_{20} + \sigma_0V_0 + \sigma_{a.p.}V_{a.p.} \quad (2)$$

よって,

$$\sigma_{a.p.} = (\sigma_{20/0/20} - \sigma_{20}V_{20} - \sigma_0V_0) / V_{a.p.} \quad (3)$$

ここで, $\sigma_{a.p.}$ は新しい相の曲げ強さ, $\sigma_{20/0/20}$, σ_{20} , および σ_0 は, それぞれ 20/0/20 vol% 積層成形 SPS 体, 20 vol% SPS 体および 0 vol% SPS 体の曲げ強さ, $V_{a.p.}$ は新しい相の体積割合, V_{20} および V_0 は 20 vol% SPS 体および 0 vol% SPS 体の各体積割合を示す。

式 (3) を用いて, 新しい相の曲げ強さ $\sigma_{a.p.}$ を計算した結果, 約 600 MPa となり, 20 vol% SPS 体の 3 倍以上の値となった。このことから, 新しい相の存在は, 20/0/20 vol% 積層成形 SPS 体の曲げ強さに対して非常に良い影響をおよぼしていると考えられる。

3.3 20/0/20 vol% Al₂O₃/Mg 層界面に生成した新しい相

新しい相の詳細について調査するため, 積層成形 SPS 体断

Fig. 8 Cross-sectional optical macrograph of 20/0/20 vol% laminated SPS compact fractured by the bending test.

Fig. 9 Optical macrograph (a) and micro-Vickers hardness distribution (b) of the cross-section of a 20/0/20 vol% laminated SPS compact.

Fig. 10 SEM micrograph (a) and SEM-EDS line analysis results (b) for cross-section of a 20/0/20 vol% laminated SPS compact.

面のマイクロビッカース硬さ試験およびSEM-EDSによるライン定性分析を行った。

Fig. 9に20/0/20 vol% 積層成形SPS体断面のマイクロビッカース硬さ試験後の光学顕微鏡写真(a)およびその硬さ分布(b)を示す。その結果から、新しい相の硬さは、20 vol%層から0 vol%層へ向かって単調に減少していることがわかる。今回の硬さ測定間隔は、JIS Z 2244で定められた間隔よりも狭い。しかしながら、実際にJIS規格に従った測定間隔から求めた硬さ値とFig. 9(b)の値にほとんど違いがみられなかったことから、Fig. 9での硬さ測定間隔によって、圧痕による加工硬化がSPS体の硬さ値に影響をおよぼすことは少ないと考えられる。

Fig. 10に20/0/20 vol% 積層成形SPS体断面のSEM写真(a)および硬さ測定位置近傍でのSEM-EDSライン分析結果

(b)を示す。新しい相では、0 vol%層から20 vol%層へMgのEDSプロファイルが減少し、さらにその相中にAlとOが検出されている。このことから、新しい相は、0 vol%層からMgが拡散し、20 vol%層からAlとOが拡散することで形成されていることがわかる。

以上の結果から、20/0/20 vol% 積層成形SPS体中の新しい相の生成メカニズムを次のように提案した。SPS処理前では、XRD結果から、20/0/20 vol%積層成形圧粉体中の20 vol%層は、Mg、 Al_2O_3 およびMgOから構成されており、一方、0 vol%層は、MgおよびMgOから構成されていた。SPS処理中では、Mgと Al_2O_3 粒子の固相反応⁵⁻⁷⁾のため、0 vol%層と接している20 vol%層から Al_2O_3 粒子を含まない0 vol%層に向かって、 Al_2O_3 粒子が分解したAlとOが拡散し、20 vol%層と接している0 vol%層から0 vol%層よりもMgが少

ない 20 vol%層に向かって、Mg が拡散することで新しい相が形成される。

新しく生成した相は、 α Mg、MgO および $Mg_{17}Al_{12}$ から構成され、新しい相中での α Mg 中の Al、MgO および $Mg_{17}Al_{12}$ の各濃度は、20 vol%層から 0 vol%層に向かって減少していると考えられる。

ここで、Mg の原子半径 (0.160 nm)¹¹⁾ と Al の原子半径 (0.143 nm)¹¹⁾ の差はほとんどないことから、新しい相での Al の増加に伴う Mg の固溶硬化は少ないといえる。しかしながら、Fig. 9 でみられるように、新しい相中では大きな硬さ勾配が生じていることから、この硬さ勾配の要因は、20 vol%層から 0 vol%層に向かって MgO および $Mg_{17}Al_{12}$ の生成量が減少していくためであると推測できる。

4. 結 論

実用高強度 Mg 合金 AZ91 よりも機械的性質の高い 20 vol% Al_2O_3 粒子分散 Mg (Al_2O_3 /Mg) SPS 体の軽量化を目的として、MM/SPS プロセスを用いて 20% Al_2O_3 /Mg (20 vol%) 層の間に軽量の 0 vol% Al_2O_3 /Mg (0 vol%) 層を挟んだ積層成形 SPS 体 (20/0/20 vol% 積層成形 SPS 体) を作製し、その組織と機械的性質について調査した。その結果以下の知見が得られた。

(1) 20/0/20 vol% 積層成形 SPS 体の密度は、 $1.88 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$ となり、20 vol% SPS 体の約 80% の値まで軽量化することができた。

(2) 積層成形 SPS 体表層は、20 vol% SPS 体よりもわずかに高いビッカース硬さを有し、AZ91 Mg 合金よりも遥かに高い値を示した。

(3) 積層成形 SPS 体の曲げ強さは、20 vol% SPS 体とほぼ

同じ値となり、20 および 0 vol% SPS 体の実測値から計算した値よりも高かった。

(4) 20 vol%層と 0 vol%層の界面に新しい相が形成し、その相と両層の間の密着性は良いことがわかった。新しい相は、積層成形 SPS 体の曲げ強さに対して非常に良い影響をおよぼしていると考えられる。

(5) 新しい相は、 α Mg、MgO および $Mg_{17}Al_{12}$ から構成され、 α Mg 中の Al、MgO および $Mg_{17}Al_{12}$ の濃度が 20%層から 0%層に向かって減少していくと考えられる。

本研究は、JSPS 科研費 JP15K05688 の助成を受けたものであり、ここに感謝の意を表する。

文 献

- 1) H. Ferkel and B. L. Mordike: Mater. Sci. Eng. A **298** (2001) 193–199.
- 2) A. Yamazaki, J. Kaneko and M. Sugamata: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall. **48** (2001) 61–66.
- 3) A. Yamazaki, J. Kaneko and M. Sugamata: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall. **48** (2001) 397–403.
- 4) Z. Drozd and Z. Trojanova: Mater. Sci. Forum **567–568** (2007) 189–192.
- 5) S. Kawamori, H. Fujiwara, K. Kuroda and Y. Kasuga: Steel Research International Special ed., (2012) 823–826.
- 6) S. Kawamori, H. Fujiwara and Y. Kasuga: Mater. Sci. Forum **783–786** (2014) 2433–2438.
- 7) H. Fujiwara, S. Hamanaka, S. Kawamori and H. Miyamoto: Mater. Trans. **55** (2014) 543–548.
- 8) M. M. Avedesian and H. Baker: *Magnesium and Magnesium Alloys*, (ASM International, Ohio, 1999) p. 231.
- 9) H. Sudo: *Materials Testing*, (Uchida Rokakuho Publishing Co., Ltd., 1998) pp. 61–62.
- 10) H. Okamoto: *Phase Diagrams for Binary Alloys Second Edition*, (ASM International, Ohio, 2010) p. 36.
- 11) Y. Waseda et al.: *Metal Data Book*, (The Japan Institute of Metals and Materials, Sendai, 2008) p. 8.