研 究

メカニカルアロイング法による Mg-Al-Zn 系焼結合金の作製と機械的性質

岩岡 拓^{☆1}, 中村 満^{☆2}^{☆1}岩手大学大学院, 〒020-8551 盛岡市上田 4-3-5.^{☆2}岩手大学工学部, 〒020-8551 盛岡市上田 4-3-5.

Preparation of Mg-Al-Zn Type Sintered Alloy by Mechanical Alloying Method and its Mechanical Properties

Taku Iwaoka^{☆1} and Mitsuru Nakamura^{☆1}^{☆1}Graduate Student, Iwate University, 4-3-5 Ueda, Morioka 020-8551, Japan.^{☆2}Fac. Eng., Iwate University, 4-3-5 Ueda, Morioka 020-8551, Japan.

Received February 6, 2008

SYNOPSIS

Mg-Al-Zn type mixed powder was mechanically alloyed (MA) by using a planetary ball mill under Ar atmosphere. The MA powders were sintered by vacuum hot pressing (HP). The change of constituent phase of HP materials was examined by XRD and FE-EPMA. Its mechanical properties were evaluated by Vickers hardness and compression tests. HP material was obtained by processing MA powder with mean particle size of $5.6\mu\text{m}$ at 673 K for 18 ks. Its hardness and 0.2% proof strength became HV164 and 546 MPa, respectively. It is considered that this HP material shows high mechanical properties due to the fine dispersion of particles of $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ phase.

KEY WORDS

mechanical alloying, intermetallic compound, Mg-Al-Zn alloy, fine dispersion particle

1 緒 言

近年の地球環境問題から、輸送機器の燃費改善のための軽量化および各種機器のリサイクル可能率の向上が余儀なくされつつある。それらを達成するための素材の切り札として、国内外においてマグネシウム合金が注目され、自動車部品や家電製品の筐体への応用が急速に伸び、今後さらに拡大すると予測されている¹⁾。それに呼応するように、研究開発も活発になり、例えば、ADC12に匹敵するクリープ特性を有する耐熱マグネシウム合金の研究結果が報告されている²⁾。しかし、ダイカストなどの溶解鑄造法では、熔融・凝固過程に起因する流動性、耐熱間割れ性および耐焼付き性などの鑄造性が問題となっている。一方、粉末冶金法の一つであるメカニカルアロイング(以下MA)法は、溶解を伴わず状態図に制約されない自由な合金設計が可能であることから、新合金創製の新しい技術として研究されている³⁾。特に、高温でも安定なセラミックスや金属間化合物を固相反応によって生成させ、Mgマトリックス中に微細分散させることにより高強度Mg合金が得られることが報告されており⁴⁻⁷⁾、Mg基材料にもこの手法を適用できることが示されている。

本研究は、最近注目されているマグネシウム合金がダイカ

ストなどの溶解鑄造法において耐熱間割れ性や耐焼付き性等の問題があることから、MAによる粉末冶金法によってバルク材の作製を試みたものである。

2 試料および実験方法

原料粉末は純Mg粉末(平均粒子径 $80\mu\text{m}$)、純Al粉末(平均粒子径 $105\mu\text{m}$)および純Zn粉末(平均粒子径 $40\mu\text{m}$)を用いた。そのSEM像をFig.1に示す。純Mg粉末は中央工産(株)製でフレーク状、純Al及び純Zn粉末は福田金属箔粉工業(株)製で粒状であった。Fig.2はMA法のプロセスおよびその条件を示す。まず、Mg:Al:Zn=90:9:1(AZ91相当)に秤量したMg-Al-Zn系粗粉に、潤滑剤としてステアリン酸亜鉛($\text{C}_{36}\text{H}_{70}\text{O}_4\text{Zn}$)を0.8~4.0 mass%まで変化させて添加した。この粗粉を直径10 mmのステンレス鋼製ボールと共にArガスで置換したグローブボックス(美和製作所, 1ADB-3型)中で、ステンレス鋼製粉砕容器に封入した。ボールと粗粉の重量比は16とした。この粉砕容器を遊星型ボールミル(伊藤製作所, LP-4)に装着した。回転数は250 rpmに固定し、ミリング時間は18~108 ksまで変化させ、MA粉末を作製した。次に、このMA粉末を黒鉛型に装填し、真空焼結炉(ネムス(株))を用いてホットプレス

Fig.1 SEM images of mean particle size and shape of 3 types base powder.

Fig.2 MA process and the condition.

(HP) 体を作製した。真空度 5×10^{-3} Pa の下、およそ 0.1 K/s で 673 K まで昇温した後、この温度で 3.6 および 18.0 ks 保持し、同時に 100 MPa の加圧をおこなった。

MA 粉末と HP 体の構成相の変化を調べるために、XRD および FE-EPMA を用いた。XRD は $\text{CuK}\alpha$ 線を用いて回折速度 33.3×10^{-3} deg/s でおこなった。FE-EPMA は加速電圧 15 kV、照射電流 3.88×10^{-8} A で HP 体の面分析をおこなった。また、組織観察は FE-EPMA の SEM を用いた。加速電圧は 15 kV、照射電流 3.55×10^{-9} A でおこなった。SEM 用試料は、導電性樹脂に埋め込んだ後、エメリー紙 (#400 ~ 800) で粗研磨しダイヤモンドペースト ($1 \sim 6 \mu\text{m}$) およびマグネシアを用いてバフ研磨により鏡面仕上げをおこなった。その後、ピクリル (ピクリン酸 4.2 g, エタノール 70 ml, 酢酸 10 ml, 蒸留水 10 ml) を用いてエッチングをおこなった。

HP 体の機械的性質を調べるために、ピッカース硬さ試験機

を用い、10ヶ所の硬さの平均値を求めた。圧縮試験はオートグラフを用いた。圧縮試験片は $\phi 6 \times 9 \text{ mm}^3$ の円柱形に加工し、ひずみ速度がおよそ 0.002/s で試験片が破壊されるまで圧縮をおこなった。

3 実験結果及び考察

3.1 MA 粉末

ミリング処理においてステアリン酸亜鉛を添加しなかった場合、ミリング時間の増加に伴い粒子径は原料粉末と比較して著しく増加し、108 ks で $2 \sim 3 \text{ mm}$ となった。その粗大粒子は Al 単相の層状組織を呈していた。さらに、粉碎容器内の側面やボールにも金属粗粉の象嵌に似た凝着がみられた⁸⁾。Fig.3 は MA 粉末の平均粒子径におよぼすステアリン酸亜鉛の添加量の影響を示す。ミリング時間の増加に伴い、その平均粒子径の減少に対してステアリン酸亜鉛の添加効果が顕著に

Fig.3 Effect by amount of zinc stearate.

Fig.4 SEM images of MA powder produced through mechanical alloying for different milling times and amount of zinc stearate; (a) 18 ks-0.8 mass%, (b) 108 ks-4.0 mass%.

表れることがわかった。また、108 ks のミリング処理により平均粒子径が $5.6\mu\text{m}$ のMA粉末を得た。Fig.4はミリング時間およびステアリン酸亜鉛の添加量によってミリング処理されたMA粉末のSEM像を示す。ステアリン酸亜鉛を添加することによって粉末同士の凝着が抑制され、加えて長時間のミリングによって粉砕が促進されたと考えられる。

Fig.5は様々な平均粒子径のMA粉末のXRD分析結果を示す。比較のためAZ91合金の回折パターン結果も載せてある。MA24.3 μm およびMA15.4 μm 粉末ではAl, Zn相の回折ピークが見られそれぞれが残存していることを示唆している。MA13.4 μm 粉末ではAl, Zn相の他に $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相のブロードな回折パターンの見られた。さらにMA10.7 μm およびMA5.6 μm 粉末においてはAl, Zn相はほぼ消滅しMgおよび $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相のみの回折ピークが確認された。MA粉末の平均粒子径が小

Fig.5 XRD patterns of MA powders with various mean particle sizes; (a) AZ91D, (b) MA24.3 μm , (c) MA15.4 μm , (d) MA13.4 μm , (e) MA10.7 μm , (f) MA5.6 μm .

さくなりミリング処理が進行するに従い、 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相の前駆体としてMg元素とAl元素が相互に固溶し合う非晶質相が形成されたと考えられる⁸⁾。さらにミリング処理が進むとMg相および平衡相の $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 金属間化合物のみが生成する。したがって、ミリング処理によって固相状態のまま合金化が起こったと考えられる。

3.2 HP体の組織

Fig.6(a)はAZ91合金の組織のSEM像を示す。粒界に塊状あるいはパーライト状の $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相が観察された。また、粒界は部分的にジグザグ状であることから溶体化処理後に除冷された一般的なMg合金の铸造組織である⁹⁾。Fig.6(b), (c)および(d)はそれぞれ平均粒子径が24.3, 15.4および5.6 μm のMA粉末を673 Kで3.6 ksの真空焼結したHP体組織のSEM像を示す。MA粉末別にそれぞれ異なった組織が観察された。これらの組織に生成した第2相のFE-EPMAによる面分析結果をFig.7に示す。Fig.7(a)は第2相の平均粒子径が1~2 μm 程

Fig.6 SEM images microstructure of sintered materials that hot-pressed MA powder with various mean particle sizes at 673 K for 3.6 ks; (a) AZ91 alloy, (b) MA24.3 μm , (c) MA 15.4 μm , (d) MA5.6 μm .

度のMgを含むAlおよびZnが濃化した相であることがわかった。Fig.7(b)は糸状の第2相が無数に連なる縞模様が観察された。この糸状の生成相はMA中に混入した酸素が残存し、MgあるいはAl酸化物になったと予想される。Fig.7(c)は第2相の平均粒子径がおよそ0.2~0.3 μm の非常に微細分散したMgおよびAlの濃化、また部分的に糸状のMg, AlおよびOの濃化が確認された。各MA粉末を焼結したHP体のXRD分析結果をFig.8, Fig.9およびFig.10に示す。それぞれの図中の(a), (b)および(c)はそれぞれ保持時間が0.0, 3.6および18.0 ksにおけるHP体の回折パターンである。Fig.8のMA24.3 μm 粉末では、保持時間(b) 3.6および(c) 18.0 ksにおいて残存していたAl, Zn相の回折ピークが消失し、代わって $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相の回折ピークが見られた。Fig.9のMA15.4 μm 粉末では、保持時

Fig.8 XRD patterns of HP materials processed at 673 K for various holding time; (a) 0.0 ks, (b) 3.6 ks, (c) 18.0 ks in MA24.3 μm .

間の増加に伴いAl, Zn相の消失と $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相の生成が起こった。さらに保持した場合ブロードな回折パターンが見られた。また、前述で予想された酸化物相の回折ピークを確認することはできなかった。Fig.10のMA5.6 μm 粉末においてはミリング処理の合金化によって生成した $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相の回折ピークが、(b) 3.6および(c) 18.0 ks保持した結果どちらもブロードな回折パターンとなった。また、Fig.9の回折パターンと同様に酸化物相の回折ピークは見られなかった。Fig.11にMg-Al-Zn

Fig.7 SEM images and corresponding map analysis of HP materials that processed MA powder with various mean particle sizes at 673 K for 3.6 ks; (a) MA24.3 μm , (b) MA 15.4 μm , (c) MA5.6 μm .

Fig.9 XRD patterns of HP materials processed at 673 K for various holding time; (a) 0.0ks, (b) 3.6 ks, (c) 18.0ks in MA15.4 μ m.

Fig.10 XRD patterns of HP materials processed at 673 K for various holding time; (a) 0.0ks, (b) 3.6 ks, (c) 18.0ks in MA5.6 μ m.

系状態図(溶解度面)を示す。室温におけるMgマトリックスに対するAlおよびZnの最大固溶限はそれぞれ4.0, 1.0 mass%である。したがって、消失したZn相はほぼ全てMgマトリッ

Fig.11 Mg-Al-Zn type phase diagram (solubility surface).

Fig.12 Change of 2θ of diffraction peak in HP materials; (a) MA24.3 μ m, (b) MA5.6 μ m.

クス中に固溶したと考えられる。一方、Al相はホットプレスによってMgマトリックス中に過飽和に固溶し非晶質相を形成したため回折ピークがブロードになったと考えられる。Fig.12はMg相の回折強度が大きい(100), (002)および(101)における回折ピークの 2θ の変化を示す。比較のためにAZ91合金のそれも載せてある。図中の(a),(b)はそれぞれMA24.3 μ m, MA5.6 μ mである。Fig.12(a)では保持時間が増加するに従い 2θ の値はAZ91合金のそれに近づくのに対し、Fig.12(b)では 2θ の値は低角側にシフトしている。このことは(a)ではミリング処理により一度膨張した結晶格子が保持時間の増加に伴って回復し、(b)では非晶質相の生成により結晶格子が膨張したと考えられる。

3.3 HP体の機械的性質

Fig.13はMA粉末の平均粒子径および保持時間を変化させたときのHP体の圧縮応力-歪曲線を示す。比較のためAZ91合金の曲線も載せてある。MA24.3 μ m粉末のHP体では延性的挙動を示したのに対し、その平均粒子径が小さいHP体で

Fig.13 Compressive stress-strain curves of HP materials processed at 673 K for various conditions, and AZ91 alloy.

Fig.14 Relation between hardness, 0.2% proof strength and mean particle size of MA powder.

はセラミックス材料で見られるような脆性的挙動を示した。Fig.14はMA粉末の平均粒子径とピッカース硬さおよび0.2%耐力の関係を示す。比較のためAZ91合金のそれぞれの値を図中に示している。ピッカース硬さおよび0.2%耐力は共に全てのMA粉末においてAZ91合金より優れた値を示し、その平均粒子径が減少するに伴い増加している。これらの機械的性質の変化は高いひずみを有する非晶質相が形成されたためMgマトリックス中の転位密度が増大することにより起こったと考えられる。しかし、MA15.4 μm においては両者の値が低下している。MA5.6 μm 粉末において保持時間の増加によりピッカース硬さおよび0.2%耐力はそれぞれHV164, 546 MPaを示し本研究最大の値となった。このことはFig.10(c)において保持時間の増加に伴いFig.10(b)と比べてわずかに回折

Fig.15 SEM images of various cracks; (a) bridging, (b) oxide layer crack, (c) crack deflection of HP materials processed MA powder with 24.3, 15.4, 5.6 μm at 673 K for 3.6 ks.

ピークが見られることから、過飽和に固溶していたAl相がホットプレスの熱エネルギーによって非常に微細な $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 金属間化合物としてMgマトリックス中に分散し結晶格子を膨張させたためと考えられる。

3.4 HP体の破壊形態

Fig.15は圧縮破壊後におけるHP体の様々なクラックのSEM像を示す。図の(a), (b)および(c)は順にMA粉末の平均粒子径が24.3, 15.4および5.6 μm におけるHP体である。Fig.15 (a)は第2相粒子によりクラックの進展が抑制されているのが観察された。Fig.15 (b)は糸状の酸化物に沿って直線的にクラックが進展しているのが見られた。この酸化物に沿ったクラックによって早期に破壊が起こり硬さおよび0.2%耐力が低下したと考えられる。Fig.15 (c)においては微細に分散した第2相粒子の集団を避けるようにクラックが進行方向を変えながら進展しているのが観察された。特に(a), (c)においてはそのクラックの形態はそれぞれBridging (架橋), Crack deflection (亀裂の偏向)と呼ばれる機構に類似している。これらの機構はセラミックスの靱性向上の機構として提唱されている¹⁰⁾。したがって、MA24.3 μm 粉末におけるHP体が延性的挙動を示した理由として第2相粒子によるクラック進展の遅延効果が考えられる。

4 ま と め

AZ91合金相当の粗粉にMA法を適用することによってMA粉末からHP体を作製した。このHP体の組織および機械的性質の変化を調べた結果、以下のことがわかった。

- (1) MA粉末の平均粒子径は、ミリング時間の増加に伴い小さくなり長時間のミリングほどステアリン酸亜鉛の添加効果が大きい。特に、ミリング時間108 ks, ステアリン酸亜鉛4.0 mass%のとき平均粒子径は5.6 μm となった。
- (2) HP体の第2相粒子は、FE-EPMAおよびXRD分析の結果から $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 金属間化合物であることがわかった。また、

MA15.4 μm 粉末におけるHP体には糸状の酸化相が確認された。これは大気中および原料粉末から混入したためと考えられる。

- (3) HP体の第2相粒子は、MA粉末の平均粒子径が小さくなるに従い平衡相である $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ から非晶質相へと変化し硬さおよび0.2%耐力が増加したと考えられる。
- (4) HP体の硬さおよび0.2%耐力は保持時間の増加に伴いそれぞれ本研究最大のHV164, 546 MPaを示した。これは微細分散した $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 金属間化合物によるものと考えられる。
- (5) MA24.3 μm におけるHP体は圧縮試験において延性的挙動を示した。これは第2相粒子による架橋効果あるいは保持時間の増加による加工硬化の回復が起こったと考えられる。

文 献

- 1) Y.Kojima, S.Kamado, K.Higashi and T.Aizawa: "Platform Science and Technology for Advanced Magnesium Alloys", Journal of Japan Institute of Light Metals, **51**(2001)575-585.
- 2) S.Kamado and Y.Kojima: "Development of Heat-resistant Magnesium Alloys for Automotive Engine Parts", Bulletin of the Iron and Steel Institute of Japan, **11**(2006)131-136.
- 3) M.Sugamata: "Handbook of Advanced Magnesium Technology", Kallos Publishing Co., Ltd, (2000)276-280.
- 4) A.Yamazaki, J.Kaneko and M.Sugamata: "Solid State Reaction in Mechanical Alloyed Materials of the Mg-SiO₂ System", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **48**(2001)61-66.
- 5) A.Yamazaki, J.Kaneko and M.Sugamata: "Solid State Reaction in Mechanical Alloyed Magnesium with Addition of Low-Melting-Metal Oxides", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **48**(2001)397-403.
- 6) A.Yamazaki, J.Kaneko and M.Sugamata: "Solid State Reaction in Mechanical Alloying of the Mg-9%Al Alloy with Addition of TiO₂ and ZrO₂", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **48**(2001)935-942.
- 7) A.Yamazaki, J.Kaneko and M.Sugamata: "Mechanical Alloying of Magnesium and Mg-Al Alloys with MnO₂ and Fe₂O₃", Journal of Japan Institute of Light Metals, **52**(2002)421-425.
- 8) H.Oginuma, A.Ohguchi, S.Ohno, E.Yuasa and Y.Oki: "Crystal Phase Formed in Mechanical Alloying of Mg-Al-Zn Powder Mixtures Using Magnesium Alloy Machined Chips", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **52**(2005)416-422.
- 9) E.Sato: "Handbook of Advanced Magnesium Technology", Kallos Publishing Co., Ltd, (2000)73-74.
- 10) T.Sakuma: "Ceramic Zairyougaku", Kaibundoushuppan, (1990) 189-191.