研究論文

MM/SPS プロセスにより作製されたアルミナ粒子分散マグネシウムの
機械的性質に及ぼす微細組織の影響*藤原 弘¹, 浜中 傑², 川森 重弘³, 宮本 博之¹¹同志社大学理工学部機械システム工学科, 〒610-0394 京田辺市多々羅都谷 1-3.²同志社大学大学院理工学研究科, 〒610-0394 京田辺市多々羅都谷 1-3.³玉川大学工学部機械情報システム学科, 〒194-8610 町田市玉川学園 6-1-1.Effect of Microstructure on the Mechanical Properties of Magnesium Composites Containing
Dispersed Alumina Particles by MM/SPS ProcessHiroshi FUJIWARA¹, Suguru HAMANAKA², Shigehiro KAWAMORI³ and Hiroyuki MIYAMOTO¹¹Dept. Mechanical and Systems Engineering, Doshisha University, 1-3 Tatara Miyakodani, Kyotanabe 610-0394, Japan.²Graduate Student, Doshisha University, 1-3 Tatara Miyakodani, Kyotanabe 610-0394, Japan.³Dept. Intelligent Mechanical Systems, Tamagawa University, 6-1-1 Tamagawagakuen, Machida 194-8610, Japan.

Received April 26, 2014

ABSTRACT

Magnesium composites containing 0–20 vol% Al_2O_3 particles were produced via mechanical milling (MM) followed by spark plasma sintering (SPS), and the effect of the microstructure on their mechanical properties was investigated. Microstructural observation of the MM powders and SPS compacts was achieved using scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), and transmission electron microscopy (TEM)/energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The mechanical properties of the MM powders and SPS compacts were evaluated on the basis of the results of the Vickers hardness test. SEM micrographs indicated that Al_2O_3 fine particles were dispersed in the Mg composites with 10 vol% and 20 vol% Al_2O_3 . The hardness values for the MM powder and the SPS compact containing 10 vol% Al_2O_3 were nearly the same owing to their similar microstructures. However, the hardness of the SPS compact was higher than that of the MM powder for the Mg composite with 20 vol% Al_2O_3 . TEM/EDS and XRD analyses revealed that the needle-like $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ and equiaxed nano MgO particles formed in the Mg matrix with 20 vol% Al_2O_3 during the SPS process. The increase in hardness of the SPS compact compared to that of the MM powder is attributed to strengthening resulting from the formation of the $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ and MgO phases.

KEY WORDS

mechanical milling, spark plasma sintering, $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ phase, magnesium oxide

1 緒 言

マグネシウムはアルミニウムより低比重のため、アルミニウム合金と比較してマグネシウム合金の需要は近年高まっている。しかしながら、多くのマグネシウム合金の機械的性質はアルミニウム合金よりも劣っている。そのため、最近マグネシウムとセラミックス粒子との複合化がその機械的特性の改善する手段として注目されている¹⁻⁵⁾。中でも、マグネシウムとアルミナ粒子の複合化においては、Hassan と Gupta により、1.1 vol% までの微細アルミナ粒子を含むマグネシウム複合材料は優れた機械的性質を示すことが報告されている⁶⁻⁹⁾が、10 vol%以上のアルミナ粒子を含むマグネシウム複合材料に関する報告は限られている。著者の一人は、メカニカルミリング (Mechanical Milling: MM) 処理と放電プラズマ焼結

(Spark Plasma Sintering: SPS) またはホットプレス焼結により作製された 10～30 vol% アルミナ粒子分散マグネシウム複合材料において、10～20 vol% のアルミナ含有率の時にもっとも優れた機械的特性を示すことを明らかにした¹⁰⁻¹³⁾。しかしながら、このような 10 vol% 以上のアルミナ粒子を含むマグネシウム複合材料の機械的性質に及ぼす微細組織の影響は未だ不明な点が多い。本研究では、MM/SPS プロセスにより作製された 10～20 vol% のアルミナ粒子分散マグネシウム複合材料の微細組織と機械的特性の関連性について詳細に検討を行った。

* Materials Transactions, 55(2014)543-548 に掲載。

2 実験方法

供試材粉末として、マグネシウム粉末(純度: 99.5 mass%, 平均粒子径 $180\ \mu\text{m}$)およびアルミナ粉末(純度 99.9 mass%, 平均粒子径 $1\ \mu\text{m}$)を用いた。MM処理には、アルミナ製アジテータームを有する三井鉱山社製アトライト型ボールミル装置を使用した。マグネシウム粉末および0, 10, 20 vol%のアルミナ粉末の混合粉末に対して、アルゴン雰囲気、アジテーターム回転数 300 rpm で、180 ks のMM処理を室温において行った。ミリング助剤としてステアリン酸(2 mass%)を加え、マグネシウムとアルミナの混合粉末(200 mL)に対して $\phi 5\ \text{mm}$ のアルミナボール(3 L)をアルミナ製容器(容量 5.5 L)に入れてMM処理を行った。焼結処理には、SPS シンテックス社製の放電プラズマ焼結装置(SPS-515S)を用い、焼結圧力は 40 MPa で、848 K で 0.6 ks 保持した後、炉冷で室温まで冷却することにより、約 $\phi 20\ \text{mm}$ の円盤状 SPS 焼結体を得た。MM 粉末および SPS 焼結体の微細組織観察には、日本電子社製走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope: SEM, JSM-7001FD)および透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope: TEM, JEM-2010F)を用いた。TEMにおける元素分析には、スポットサイズ 1.0 nm の条件でエネルギー分散形X線分析装置(Energy dispersion X-ray spectrometer: EDS)を用いた。相の同定には、印加電圧 40 kV, 印加電流 40 mA, 回折角度 $20\sim 90^\circ$ の条件でフィリップス社製X線回折装置(X'pert Pro MPD)を用いた。MM 粉末および SPS 焼結体のビッカース硬さは、負荷荷重 0.098 N および 9.8 N, 保持時間 10 s の条件で 10 回測定し、その平均値を求めビッカース硬さを算出した。

3 実験結果および考察

3.1 MM 粉末および SPS 焼結体の微細組織と硬さ

Fig. 1 に、アルミナ含有率 0~20 vol% のマグネシウム MM 粉末の SEM 組織写真を示す。Fig. 1 (a) は MM 処理 180 ks 施した純マグネシウム粉末を、(b) と (c) はそれぞれ 10 vol% および 20 vol% のアルミナを添加したマグネシウム MM 粉末を示している。MM 処理によって、マグネシウム粉末の粒子径は減少し、アルミナ粒子は内部に均一に分散されている。そのアルミナ粒子径は、ミリング中のアルミナ同士の衝突頻度の違いにより、10 vol% アルミナ添加の場合より、20 vol% アルミナ添加の場合の方が小さい。

Fig. 1 に示した各 MM 粉末の SPS 焼結体の SEM 組織写真を Fig. 2 に示す。Fig. 2 (a), (b), (c) の焼結体は、それぞれ Fig. 1 (a), (b), (c) の粉末に対応している。Fig. 2 (b), (c) に示すように、微細なアルミナ粒子が均一に分散したマグネシウム複合材料が作製できる。Fig. 2 (a), (b), (c) のマグネシウム母相の結晶粒径は、それぞれ約 $4.9, 5.2, 3.4\ \mu\text{m}$ であった。SPS 焼結前後で、アルミナ粒子のサイズや分散状態はほとんど変化しないが、20 vol% アルミナ添加マグネシウム焼結体の微細組織中には、添加したアルミナ粒子よりも微細な粒子が観察される。SEM 組織写真より算出した純マグネシウム焼結体のポア率は約 3.9% であり、Fig. 2 (a) に示すようにポアは結晶粒内部や粒界

で観察される。同様にして算出した 10 vol% アルミナ添加マグネシウム焼結体のポア率は約 2.5% であり、Fig. 2 (b) に示すようにポアはマグネシウム母相とアルミナ粒子の界面に多く観察される。20 vol% アルミナ添加マグネシウム焼結体のポア率は約 2.4% であり、Fig. 2 (c) に示すようにポアは粒界に多く観察される。0~20 vol% アルミナ添加マグネシウム焼結体において、ポア率に大きな変化はないがポアの発生場所には違いがみられる。

Fig. 1 SEM back scattered images of (a) MM powder without Al_2O_3 , (b) MM powder with 10 vol% Al_2O_3 , and (c) MM powder with 20 vol% Al_2O_3 .

Fig. 2 SEM back scattered images of (a) SPS compact of the MM powder without Al_2O_3 , (b) SPS compact of the MM powder with 10 vol% Al_2O_3 , and (c) SPS compact of the MM powder with 20 vol% Al_2O_3 .

Fig. 1 および Fig. 2 に示される MM 粉末および SPS 焼結体のビッカース硬さ試験結果を Fig. 3 に示す。純マグネシウムの MM 粉末および SPS 焼結体の硬さは、ともに約 50 Hv であり、10 vol% アルミナ添加マグネシウムの MM 粉末および SPS 焼結体の硬さも、ともに約 75 Hv である。しかしながら、20 vol% アルミナ添加マグネシウムにおいては、MM 粉末の硬さは約

Fig. 3 Vickers hardness results for the MM powders and the SPS compacts of the Mg composites with 0 to 20 vol% Al_2O_3 .

Fig. 4 XRD results for the SPS compacts of pure Mg and Mg composites with 10 and 20 vol% Al_2O_3 .

140 Hv であるのに対して、SPS 焼結体の硬さは約 200 Hv である。このことはとても興味深い現象であり、アルミナ添加量が 10 から 20 vol% に増加すると MM 粉末と比較して SPS 焼結体の硬さは急激に増加している。この急激な硬さの増加はアルミナ添加や結晶粒微細化の影響だけではなく、他の因子による影響であると考えられる。この理由を明らかにするために、0~20 vol% アルミナ添加マグネシウム焼結体の微細組織を詳細に観察した。

3.2 アルミナ粒子分散マグネシウム複合材料の詳細な微細組織

Fig. 4 に、0~20 vol% アルミナ添加マグネシウム焼結体の

X線回折結果を示す。純マグネシウム焼結体はMgとMgOとから構成されており, 10 vol%アルミナ添加マグネシウム焼結体はMgとMgOと Al_2O_3 とから構成されている。それに対して, 20 vol%アルミナ添加マグネシウム焼結体はMgとMgOと Al_2O_3 と $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ とから構成されており, またMgOの強度も他のマグネシウム焼結体よりも増加している。この $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相の生成が, 20 vol%アルミナ添加マグネシウム焼結体の急激な硬さの増加の原因の一つであると考えられる。

MM処理後の純マグネシウム焼結体のTEM組織写真をFig. 5に示す。この焼結体には, 矢印で示すようにいくつかのナノ粒子が観察される。そして, 10 vol%アルミナ添加マグネシウム焼結体のTEM組織写真をFig. 6に示す。暗いコントラストの500 nm程度の粒子が添加したアルミナ粒子である。このマグネシウム母相の拡大TEM組織写真とEDSライン分析結果をFig. 7に示す。Fig. 7 (a)では約20 nm程度のナノ粒子が観察され, Fig. 7 (b)はそのFig. 7 (a)に示すライン上のEDS分析結果である。Fig. 7 (b)より, Fig. 7 (a)に示すナノ粒子の位置でO濃度が増加していることがわかる。また, このライン上では, Alはほとんど検出されなかった。Fig. 7 (b)のEDS結果とFig. 4のX線回折結果より, Fig. 7 (a)のナノ粒子はMgOであること

Fig. 5 TEM micrograph of the SPS compact of the pure Mg powder milled for 180 ks.

Fig. 6 TEM micrograph of the SPS compact of the Mg composite with 10 vol% Al_2O_3 .

がわかる。同様に, Fig. 5のナノ粒子もMgOである。

20 vol%アルミナ添加マグネシウム焼結体のTEM組織写真をFig. 8に示す。暗いコントラストの200~500 nm程度の粒子は添加したアルミナ粒子である。さらに, Fig. 2 (c)にも見られるように, 母相中に微細な粒子が多く観察される。Fig. 9はFig. 8の拡大TEM組織写真であり, ナノサイズの等軸状粒子や針状粒子がマグネシウム母相中に多く観察される。この針状粒子は板状の可能性もあるが, 便宜上ここでは針状粒子と呼ぶこととする。この針状粒子と等軸状粒子のさらなる拡大TEM組織写真とEDSライン分析結果をFig. 10に示す。Fig. 10 (a)では, 2つの針状粒子とその右側の等軸状粒子が観察される。Fig. 10 (b)のEDS分析結果は, 針状粒子においてO濃度は

Fig. 7 TEM micrograph (a) and EDS line analysis results (b) for the SPS compact of Mg composite with 10 vol% Al_2O_3 .

Fig. 8 TEM micrograph of the SPS compact of the Mg composite with 20 vol% Al_2O_3 .

Fig. 9 High magnification image of the TEM micrograph in Fig. 8 of the Mg composite with 20 vol% Al_2O_3 .

Fig. 10 TEM micrograph (a) and EDS line analysis results (b) for the Mg compact with 20 vol% Al_2O_3 .

変化しないが、Mg濃度が減少し、Al濃度が上昇していることを示している。そして、このMgとAlの濃度はおおよそ同程度である。一方で、等軸状粒子では、O濃度が増加し、Al濃度に変化はほとんどない。以上の結果と、Fig. 4で $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ の生成とMgOの増加が観察されたことから、Fig. 9およびFig. 10の針状粒子と等軸状粒子はそれぞれ $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ とMgOに対応することがわかる。

20 vol%アルミナ添加マグネシウム焼結体のアルミナ粒子近傍のTEM組織写真をFig. 11 (a)に、Mg, Al, OのEDS元素分

Fig. 11 TEM micrograph (a) in the vicinity of Al_2O_3 particle and EDS elemental mapping results of Mg (b), Al (c), and O (d) for the SPS compact with 20 vol% Al_2O_3 .

析マップをそれぞれFig. 11 (b), (c), (d)に示す。Fig. 11 (c), (d)に示されるように、アルミナ粒子近傍のマグネシウム母相においてもAl, Oが検出されている。この結果は、SPS焼結中にマグネシウムとアルミナの界面において固相反応が起こっていることを示唆している。Oはマグネシウムに固溶しにくいので、MgOは生成しやすいが、Alはマグネシウムに固溶しやすいので固溶限を越えなければ $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ は生成しないと考えられる。そのため、アルミナ添加量が少ないときにはこのような固相反応は起こりにくいと考えられる。この固相反応は以下の化学式で表すことができる^{11,12)}。

Fig. 6に示されるように、針状の $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ は、10 vol%アルミナ添加マグネシウム焼結体では観察されない。Fig. 2 (b)で示されるように、10 vol%アルミナ添加マグネシウム焼結体ではマグネシウムとアルミナの界面でポアが多いことから、両相の接触界面が少ないために式(1)で示される固相反応が起こりにくいと考えられる。

以上のことより、アルミナ添加量が10 vol%から20 vol%に増加した時の焼結体の急激な硬さ上昇は、マグネシウム母相中に分散したナノサイズの $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相およびMgO粒子が原因であることが明らかとなった。

4 結 言

メカニカルミリング(MM)および放電プラズマ焼結(SPS)を用いて、0~20 vol%のアルミナ粒子を添加したマグネシウム複合材料を作製した。このアルミナ添加マグネシウム焼結体の微細組織の同定には、走査型電子顕微鏡、透過型電子顕

微鏡, X線回折装置を用いて, 機械的性質の評価は, ビッカース硬さ試験を用いた. 10 vol%アルミナ添加マグネシウム焼結体はアルミナ粒子と等軸状ナノ MgO 粒子で構成され, 20 vol%アルミナ添加マグネシウム焼結体はアルミナ粒子とナノサイズの等軸状MgO粒子と針状Mg₁₇Al₁₂相とから構成される. 純マグネシウムと10 vol%アルミナ添加マグネシウムのMM粉末とSPS焼結体の硬さはそれぞれ50 Hvと75 Hvでありほぼ同程度であるが, 20 vol%アルミナ添加マグネシウムではMM粉末は140 HvそしてSPS焼結体は200 Hvとなり, 焼結体の硬さのほうが高い. このSPS焼結体の急激な硬さの増加は, マグネシウムとアルミナの固相反応によって生成したナノサイズのMg₁₇Al₁₂相およびMgO粒子に起因する.

文 献

- 1) A. Yamazaki, J. Kaneko, M. Suganuma: "Mechanical alloying of Mg-Al alloy with addition of metal silicides", *Mater. Trans.*, **45**(2004)2410-2416.
- 2) A. Yamazaki, J. Kaneko, M. Suganuma: "Solid State Reaction in Mechanically Alloyed Materials of the Mg-SiO₂ System", *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **48**(2001)61-66.
- 3) A. Yamazaki, J. Kaneko, M. Suganuma: "Solid State Reaction in Mechanically Alloyed Magnesium with Addition of Low-Melting-Metal Oxides", *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **48**(2001)397-403.
- 4) A. Yamazaki, J. Kaneko, M. Suganuma: "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.
- 5) J. S. C. Jang, L. J. Chang, J. H. Young, J. C. Huang, C. Y. A. Tsao: "Synthesis and characterization of the Mg-based amorphous/nano ZrO₂ composite alloy", *Intermetallics*, **14**(2006)945-950.
- 6) S. F. Hassan, M. Gupta: "Enhancing physical and mechanical properties of Mg using nanosized Al₂O₃ particulates as reinforcement", *Met. Mater. Trans. A*, **36**(2005)2253-2258.
- 7) S. F. Hassan, M. Gupta: "Development of high performance magnesium nano-composites using nano-Al₂O₃ as reinforcement", *Mater. Sci. Eng. A*, **392**(2005)163-168.
- 8) S. F. Hassan, M. Gupta: "Effect of length scale of Al₂O₃ particulates on microstructural and tensile properties of elemental Mg", *Mater. Sci. Eng. A*, **425**(2006)22-27.
- 9) S. F. Hassan, M. Gupta: "Effect of particulate size of Al₂O₃ reinforcement on microstructure and mechanical behavior of solidification processed elemental Mg", *J. Alloys. Compd.*, **419**(2006)84-90.
- 10) S. Kawamori, H. Fujiwara, K. Kuroda, Y. Kasuga: "Mechanical Properties of Spark Plasma Sintered Compacts Made by Alumina Particle Dispersion Magnesium Powders", *Steel Res. Int, Special ed.*, (2012)823-826.
- 11) S. Kawamori, K. Kuroda, H. Fujiwara, K. Ameyama: "Mechanical Properties of Hot-Pressed Compacts Made by Alumina Particle Dispersion Magnesium Powders", *Mater. Sci. Forum*, **706-709**(2012)1915-1920.
- 12) S. Kawamori, K. Kuroda, Y. Kasuga, M. Yokouchi, H. Fujiwara, K. Ameyama: "Effect of Alumina Content on the Mechanical Properties of Alumina Particle Dispersion Magnesium", *Mater. Trans.*, **51**(2010)1893-1900.
- 13) S. Kawamori, T. Machida: "Microstructure and Mechanical Properties of Alumina-Dispersed Magnesium Fabricated Using Mechanical Alloying Method", *Mater. Trans.*, **48**(2007)373-379.