研 究

機械的合金化したアルミニウム-金属酸化物複合材料
のテルミット反応と機械的性質

徳島大学工学部 多田 吉宏, 佐藤 梯介

Yoshihiro Tada and Teisuke Sato : Thermit Reaction and Mechanical Properties of Mechanically Alloyed Aluminum-Metallic Oxide Composites.

Thermit reaction and its use to dispersion strengthening of aluminum has been studied in mechanically alloyed Al-Fe₃O₄, Al-Cr₂O₃ and Al-MoO₃ systems. Differential thermal analysis shows that thermit reaction occurs in Al-Fe₃O₄ at temperatures above 610°C, whereas reaction is not observed both in Al-Cr₂O₃ and Al-MoO₃ at temperatures up to the melting point of aluminum (660°C). Dispersion strengthening by the thermit reaction products is studied in extrudates of the mechanically alloyed Al-Fe₃O₄ powder: annealing above 610 °C brings out increases in hardness and tensile strength. It is shown that thermit reaction in mechanically alloyed aluminum-metallic oxide composites is successfully applicable for dispersion strengthening of aluminum for elevated temperature services.

(Received June 27, 1989)

1. はじめに

アルミニウム系材料の機械的性質とくに高温強度の改善を目的として、急冷凝固法や機械的合金化法などの新しい粉末冶金技術の適用が試みられている。急冷凝固法による耐熱アルミニウム合金の代表例であるAl-8Fe-4Ce¹⁾やAl-8Fe-2Mo²⁾の優れた強度特性は、Al₃Fe, Al₆Feなどの高温で安定な金属間化合物による分散強化に基礎を置いている。機械的合金化法では、高エネルギーミルにより原料粉末の粉碎と冷間接合を繰り返すことによって微細均一な組織を得ることができるので、分散強化による耐熱アルミニウム材料の製造法として有効と考えられる。本研究では、機械的合金化法を用いてアルミニウム中に遷移金属の酸化物を分散させた材料を作成し、添加した酸化物粒子による分散強化およびAlと酸化物とのテルミット反応での生成物による分散強化の2つの観点から機械的性質の調査を行なった。なお、酸化物は“合金化”の対象とはいえないが、ここでは機械的合金化という用語を広義の意味で使用する。

2. 実験方法

実験では、純アルミニウム（以下、Alと略記する）の噴霧粉を母材として用いた。Alの耐熱性の向上には、Al中での拡散速度と平衡固溶限が小さく、かつAlとの金属間化合物が熱的に安定な遷移元素を添加することの有効性が示されている³⁾。そこで、Alに添加する酸化物として、四三酸化鉄、三酸化モリブデン、酸化第二クロム（いずれも粒径44 μm以下の化学用粉末で純度99.5%以上、Fe₃O₄, MoO₃, Cr₂O₃と略記して示す）などの遷移金属の酸化物を取り上げた。これらの金属酸化物は、①それ自身が分散粒子として強化に寄与する、②Alの融点以下の温度でテルミット反応が起きるならば、Alによって還元された遷移元素とAlとの金属間化合物によって強化に寄与することが期待できる。なお、比較のため、Alに純鉄粉を直接機械的合金化した試料も作成した。使用したAl粉および鉄粉の粒度、成分、純度などをTable 1に示す。添加量の影響を見るため、AlへのFe₃O₄の添加量は種々

変化させた。MoO₃とCr₂O₃の添加量は12wt%のみとし、鉄粉の添加量は8wt%に選んだ。

Fig.1に試料の作成手順を示す。まず所定の量に計量した粉末を混合した後、Table 2の特性の振動ボールミルによりミリングして機械的合金化を行なった。ミリング時間はいずれの試料の場合にも25時間で一定である。なお、ミリングにおいては、粉末間および粉末と鋼球あるいはミルボット壁面での過度の凝着を防止するため、ミリング助剤としてステアリン酸亜鉛を0.2wt%添加した。このようにして得た複合粉末を冷間で直径20mm高さ約35mmの円柱形に圧粉(圧力800MPa)し、熱間押し出し(押し出し温度450℃、総押し出し比108)を行なって線材に加工した。さらに、冷間引きを施して線材の表面粗さと断面形状を整え、硬さ試験および引張り試験用の試料とした。引張り試験は、恒温槽を用いて室温から250℃までの温度範囲で行なった。

機械的合金化した粉末に対して示差熱分析を行ない、Alと添加した金属酸化物との間のテルミット反応の有無を調査した。

3. 結果および考察

3.1 示差熱分析および加熱による硬さの変化

機械的合金化した粉末の示差熱分析の結果をFig.2に示す。同図(a)のAl-12Fe₃O₄では、Alとほぼ同じ変化を示した後、610℃付近から大きく明瞭な発熱反応が認められる。Alに鉄粉を機械的合金化したAl-8Feでは、480℃付近に弱い発熱反応が見られる。同図(b)のAl-12Cr₂O₃での変化はAlだけの場合とほとんど同じで、Alの融点までの温度範囲ではCr₂O₃とAlの間の反応は見られない。Al-12MoO₃では発熱反応が認められるが、弱くまた不規則である。これらの結果から、Fe₃O₄は約600℃まで、Cr₂O₃はAlの融点まで安定である。なお、示差熱分析においてAl-Fe₃O₄系で見られた発熱は、AlとFe₃O₄との間のテルミット反応⁴⁾

によるものと考えられる。この反応の結果、材料中にはAl₂O₃とAlに対する固溶度の小さいFeが微細均一に分散した状態で生成し、FeはさらにAlとの間に金属間化合物を生じることが期待できる。AlへのFe₃O₄の添加量とテルミット反応によって生じるFeおよびAl₂O₃

Table 1 Particle size and chemical composition of powders.

a) Aluminum

particle size/ μm	44	63	74	105		
wt. %	69.4	13.9	6.5	8.4	1.8	
element	Si	Fe	Cu	Mn	Ti	Al
wt. %	0.09	0.40	0.03	0.01	0.02	Bal.

b) Iron

particle size/ μm	46	74	105	149	
wt. %	48.5	31.6	14.8	4.0	1.1
purity	min. 99.5%

Fig.1 Flow chart for production of specimens.

Table 2 Specification of the vibratory ball mill used in the experiments.

Frequency	/ Hz	29.2
Amplitude	/ mm	2.5
Operating acceleration	/ ms ⁻²	8.7g (*)

(*) g is the gravitational acceleration at 9.81 ms⁻²

(a) DTA curves for Al-12Fe₃O₄, Al-8Fe and Al.

(b) DTA curves for Al-12MoO₃, Al-12Cr₂O₃ and Al.

Fig.2 Differential thermal analysis for mechanically alloyed powders.

量との関係をFig.3 に示す。例えばAl-12Fe₃O₄ の場合、反応が完了したときに生成するFeおよびAl₂O₃ はそれぞれ8.7および7.0wt%である。

Fig.4 は、Al-Fe₃O₄系の線材を加熱したときの加熱温度による室温硬さの変化を見たものである。加熱保持時間は2時間で一定とした。硬さはFe₃O₄ の添加量とともに増加する。また、いずれの試料においても、温度の上昇とともに焼きなまされて硬さは次第に低下する。しかし、加熱温度をさらに上げると、示差熱分析で変化の見られた610 °C付近を境として硬さは逆にやや増加傾向に転じ、Al₂O₃ とFeの生成の影響による変化と考えられる。以下では、明瞭なテルミット反応の見られたAl-Fe₃O₄系を中心として分散強化の可能性を検討した。

3.2 添加粒子による分散強化

Al-Fe₃O₄系材料の高温引張り試験の結果をFig.5 に示す。試料は押出しおよび引抜き加工したままのもので、各試験温度に24時間保持した後引張り試験に供した。室温強度は、Fe₃O₄ の添加量とともに増加する。しかし、高温になるにつれてFe₃O₄ の添加量による強度の差は減少し、250 °CではむしろAlだけの試料の方が強度が大きい。高温強度向上のための分散粒子としては、あまり高硬度でないFe₃O₄ は不適当である。

Fig.3 Iron and alumina produced by thermite reaction as a function of Fe₃O₄ content.

Fig.4 Effect of annealing temperature on hardness of Al-Fe₃O₄ exposed for 2h at each temperature.

Fig.5 Ultimate tensile strength of as-worked Al-Fe₃O₄ at elevated temperatures.

Fig.6 Effect of exposure time on hardness of Al-Fe₃O₄ annealed at 625 °C.

3.3 テルミット反応生成物による分散強化

AlとFe₃O₄ との間の反応の進展速度を見るため、加熱温度を625 °Cとして、加熱保持時間による室温硬さの変化を調べた。その結果をFig.6 に示す。硬さは加熱によりはじめ急激に低下するが、その後加熱時間とともに増加する傾向を示した。硬さの回復はFe₃O₄ の添加量の多い試料ほど顕著である。同様の目的で、Al-12Fe₃O₄を625 °Cに加熱し、その加熱保持時間が室温での引張り特性におよぼす影響を調べた結果をFig.7 に示す。引張り強さは、硬さの場合と同様に加熱によって一度低下した後、加熱保持時間につれて少し回復する。絞りの変化もこれに類似しており、加熱時間を長くするほうが延性も増すことがわかる。これらの結果より、AlとFe₃O₄ との間のテルミット反応(1)の速度は比較的緩やかで、加熱の初期には焼きなましによる軟化を補うだけの反応相が生成していないが、加熱時間とともに反応相が増加することによりFig.6 およびFig.7 の硬さと強度の向上がもたらされ

Fig.7 Effect of exposure time on tensile properties of Al-12Fe₃O₄ annealed at 625 °C.

(a) Al-12Fe₃O₄

(b) Al-8Fe

Photo.1 Microstructures of Al-12Fe₃O₄ and Al-8Fe : annealed at 625 °C for 10h.

たものと考えられる。また、硬化は 625°Cで10時間の加熱処理によってほぼ完了する。

Photo.1(a)は 625°Cで10時間加熱保持した Al-12Fe₃O₄ の組織の写真である。反応によって生じた 1~2 μm程度の微細な粒子が均一に分散している。同写真(b)は、鉄粉を直

接ミリングしたAl-8Feの組織写真である。白色に見える鉄粒子の大きさおよび形状は不揃いで、 $10\mu\text{m}$ 以上の粗大な粒子も見られ、本実験の処理時間では(a)に比較して組織の不均一さは明らかである。

$625^\circ\text{C}\times 10$ 時間の熱処理を施した試料について、 Fe_3O_4 の添加量が室温および 250°C での引張り特性におよぼす影響を見た結果をFig.8に示す。試料は、あらかじめ引張り試験の温度に24時間保持してから試験に供した。室温 250°C のいずれの温度においても、引張り強さは Fe_3O_4 の添加量の増加とともに向上し、Al- $12\text{Fe}_3\text{O}_4$ の引張り強さはAlのその約2倍である。絞りで評価した延性は、 Fe_3O_4 の添加量の増加とともに減少している。図中には、鉄粉を直接ミリングしたAl-8Feの結果も示している。Photo.1の組織写真から予想されたように、強度もAl- Fe_3O_4 系に比較して小さい値に留っている。

Al- Fe_3O_4 系の各試料の高温引張り特性を、Fig.9に示す。各試験片は $625^\circ\text{C}\times 10$ 時間の熱処理を施したもので、これを引張り試験の温度に24時間保持して試験に供した。引張り強さは試験温度に対してほぼ直線的に低下し、高力アルミニウム合金で認められるような $150\sim 200^\circ\text{C}$ での強度の急激な低下は見られない。例えば、ジュラルミン2017-T4（室温および 200°C での引張り強さは、それぞれ約 420MPa 、 150MPa ⁵⁾）と比較すると、高温強度を維持する能力の高いことは明らかである。温度の上昇に対する強度の低下割合が小さいことから、 Fe_3O_4 の添加量を増すことによって高温用材料として期待できる。

4. おわりに

機械的合金化法を用いてアルミニウム中に遷移金属の酸化物を微細均一に分散させた材料を作成し、示差熱分析によりテルミット反応の有無を調べた。その結果、使用した Fe_3O_4 、 Cr_2O_3 、 MoO_3 のうち、 Fe_3O_4 のみがAlの融点以下の温度でテルミット反応を生じることがわかった。そこで、Al- Fe_3O_4 系に対して、 Fe_3O_4 による分散強化およびAlと Fe_3O_4 とのテルミット反応生成物による分散強化の2つの観点から機械的性質の調査を行なった。その結果、 Fe_3O_4 は比較的軟らかいため、ミリングして微細均一に分散させただけでは高温強度の改善を行なうことはできなかった。しかし、Alと Fe_3O_4 との間のテルミット反応を利用すると反応生成物による分散強化が可能となり、温度に対する強度低下率が小さく高温強度の優れた材料を製造することがわかった。また、この方法では、鉄粉を直接ミ

Fig.8 Change in tensile properties of Al- Fe_3O_4 annealed at 625°C for 10h as a function of Fe_3O_4 content.

Fig.9 Elevated temperature tensile strength of Al- Fe_3O_4 annealed at 625°C for 10h.

リングするよりも容易に微細均一な組織が得られ、Alの分散強化を図るのに適している。

実験で使用した振動ボールミルを御提供戴いた徳島大学 中林一朗助教授、示差熱分析に便宜を図って戴いた徳島県工業試験所 平島康氏に感謝申し上げます。

参考文献

- 1) P.R.Bridenbaugh, W.S.Cebulak, F.R.Billman & G.H.Hildeman: Light Metal Age, 43(1985),18.
- 2) R.G.Bourdeau, C.Adam & E.V.Reuth: Proc.4th.Int.Conf. on Rapidly Quenched Metals,(1982),155.
- 3) 大家, 井上, 吉川: 第30回軽金属シンポジウムテキスト, (1987),51.
- 4) 日本金属学会編: 金属便覧(改訂第3版), 丸善, (1971),1285.
- 5) 梶山: 非鉄金属材料, 第18版, コロナ社, (1984), 187.