マグネシウムによる Al_2O_3 皮膜の還元分解現象を利用した焼結挙動*

—アルミニウム合金粉末粒子の焼結現象と粒子表面構造解析に関する研究 (第2報)—

近藤 勝義**, 木村 淳***, 渡辺 龍三****

Behavior of Sintering Aluminum Alloy Powder by Using Deoxidizing Resolution of Al_2O_3 Surface Film by Magnesium*

—Sintering Phenomenon of Aluminum Alloy Powder Particle and Analysis on Particle Surface Structure (2)—

by Katsuyoshi KONDOH**, Atsushi KIMURA*** and Ryuzo WATANABE****

The effect of Mg on the sintering behavior of the aluminum alloy powder particles has been examined by using the deoxidization reaction of the Al_2O_3 surface film by Mg. When sintering an aluminum alloy green compact with relative density of 88%, the relative density of sintered material with and without Mg was 97% and 94%, respectively, that is, Mg was remarkably effective on sintering between aluminum alloy powder particles. It is considered that the solid phase diffusion of the aluminum atoms occurs at the interface between the primary particles during heating due to the deoxidization of the Al_2O_3 surface film by Mg. When the content of Mg increased, the pores located at the triangle junction of the primary particle boundary decreased and the mechanical properties, such as the tensile strength and elongation, were remarkably improved. The area of the dimple patterns at the fractured surface of the tensile specimen also increased.

Key Words: Aluminum powder particle, Al_2O_3 surface film, Magnesium, Deoxidization, Sintering, Mechanical property, Porosity, Dimple pattern

1. 結 言

粉末冶金プロセスによって焼結アルミニウム合金を創製する場合、出発原料であるアルミニウム合金粉末の粒子表面を酸化物層が覆うために粉末粒子間における固相拡散を利用した焼結現象が阻害される。その結果、得られた焼結体において機械的特性や耐腐食性の低下といった問題が生じる。これまでにアルミニウム合金粉末における粒子表面 Al_2O_3 皮膜を分解する方法として、例えば Al 合金粉末の融点以上に加熱して Al_2O_3 皮膜を熔融・分解する方法や粉末同士の衝突によって機械的に Al_2O_3 皮膜を破壊する方法、あるいはプラズマ照射による除去など¹⁾が検討されてきた。しかしながら、高温保持による微細組織の破壊や焼結

体の収縮・変形、あるいは Al_2O_3 皮膜除去後の表面再酸化現象を防止するための雰囲気管理などの問題が伴う。このような課題を考慮して著者らは前報²⁾においてアルミニウム合金粉末中に固溶させた Mg による還元反応を利用した粒子表面の Al_2O_3 皮膜の化学的分解法を提案し、X線光電子分光分析による粒子最表面での化学結合状態を解析することでその可能性を検証した。

そこで本報では、Mg による表面 Al_2O_3 皮膜の還元反応を利用してアルミニウム合金粉末における粒子間の焼結・結合現象に及ぼす Mg の影響を明らかにする。

2. 実 験 方 法

本研究では平均粒子径が約 $45\mu\text{m}$ の大気噴霧法によって作製したアルミニウム合金粉末を用いた。その化学組成を Table 1 に示す。組成は試料粉末を塩酸と硝酸で溶解し

*原稿受付 平成12年6月14日 平成11年度秋季全国大会で発表

**正 員 住友電気工業(株)伊丹研究所(現:東京大学先端科学技術研究センター) Member, Itami R&D, Sumitomo Electric Industries (Present: Research Center for Advanced Science and Technology, University of Tokyo)

*** 住友電気工業(株)特性評価センター Analytical Characterization Center, Sumitomo Electric Industries

**** 東北大学大学院工学研究科材料加工プロセス Graduate School of Engineering, Tohoku University

Table 1 Chemical compositions of aluminum alloy powder particle used in this study.

	Si	Fe	Sn	Mg	Mn	Al
A	12.05	0.16	0.98	0.01	Trace	Bal.
B	11.91	0.17	0.99	0.46	Trace	Bal.
C	12.08	0.15	0.95	0.99	Trace	Bal.

た後、誘導結合プラズマ発光分析法 (ICP-AES) によって分析した。焼結現象に及ぼす Mg の影響を調査するため、ここでは Mg 含有量を 0 mass%(A), 0.5 mass%(B), 1 mass%(C) の 3 水準とした。その他の添加元素についてはいずれも同一含有量になるように調整した。特に Sn は平衡状態において Al に対する固溶限は 0.1 mass% 未満である³⁾ ことを利用し、噴霧法によってアルミニウム合金粉末素地中に強制固溶させた後、焼結時の高温過程で Sn の液相を粒子表面に流出させることで焼結過程での窒化アルミニウム (AlN) の反応合成を抑制する役割をもつ⁴⁾。それぞれ試料粉末を 980 kN 油圧プレスにセットした内径 $\phi 35$ mm の超硬製ダイス金型に充填し、圧粉成形体の相対密度が約 88% となるように 784 MPa の成形圧力を付与した。得られた成形体は所定の温度に管理された管状炉内で 7.2 ks および 14.4 ks 加熱保持した後に炉内で常温まで冷却した。炉内は窒素ガス雰囲気とし、ガス流量は 800 ml/min. 一定とした。焼結温度については、前報²⁾ と同様に SR-XPS 分析によって試料粉末の加熱過程における粒子最表面での光電子スペクトルの変化から Mg による表面 Al_2O_3 皮膜の還元反応開始温度を求め、その値に基づいて炉内温度を設定した。得られた焼結体について熱伝導度法によって酸素量および窒素含有量を分析し、密度は浸油状態においてアルキメデス法によって測定した。各焼結体の金属組織観察は試料断面を粒子径 $0.2 \mu\text{m}$ のアルミナ砥粒で湿式研磨し、ケラー試薬 (2.5% $\text{HNO}_3 + 1.5\% \text{HCl} + 1.0\% \text{HF}$ 水溶

液) によりエッチングした後に光学顕微鏡を用いて行なった。また成形圧縮方向に対して垂直方向から引張試験片 (平行部; 直径 $\phi 3 \text{ mm} \times$ 長さ 8 mm) を採取し、島津製作所製インストロン式 25 ton 万能引張試験機を用いてクロスヘッドスピード 0.5 mm/min の条件下で引張試験を行なった。焼結体の引張強さおよび破断伸びを測定すると共に、走査型電子顕微鏡 (SEM) により引張試験後の試料破断面におけるディンプルの形成状態を調査した。

3. 実験結果および考察

3.1 SR-XPS 分析による焼結温度の設定

SR-XPS 分析装置を用いて試料粉末を 825 K まで加熱した際の粒子最表面における光電子スペクトルの変化を Fig. 1 に示す。(a), (b), (c) はそれぞれ粉末中の Mg 含有量が 0 mass%, 0.5 mass% および 1 mass% の結果である。なお、分析は全て前報²⁾ と同一条件下で行なった。Fig. 1 (a) に見るように Mg を含まない試料粉末では 825 K に昇温しても結合エネルギー 74.7 eV おいてに酸化物状態の Al2p 光電子スペクトル^{5,6)} の単一ピーク (Al[O] と記す) のみが検出されており、前報²⁾ の結果と同様に粒子表面 Al_2O_3 皮膜の還元反応は進行していないことがわかる。一方、Fig. 1 (b) および (c) に示すように Mg を含むアルミニウム合金粉末では 690 K 付近から結合エネルギー 72.5 eV 付近に金属状態

Fig. 1 Changes in Al2p and Mg2p photoelectron spectrum measured by SR-XPS of aluminum alloy powder particle during heating to 825 K.
(a) Mg content; 0 mass%, (b) Mg content; 0.5 mass% and (c) Mg content; 1 mass%

を示す Al2p 光電子スペクトル^{7,8)}のピーク (Al[M] と記す) が出現しており, そのピーク強度は Mg 含有量が増加するに連れて増大している. 特に, 825 K 付近で保持することで Mg 含有量の違いによって Al[M] のピーク強度に顕著な差異が認められ, Mg 含有量が増加することで表面 Al₂O₃ 皮膜の還元反応がより進行するものと考えられる. 以上の結果に基づき, 本実験で用いるアルミニウム合金粉末成形体の焼結温度は 825 K と設定した.

3.2 焼結現象に及ぼす Mg 含有量の影響

それぞれの原料粉末および焼結体中に含まれる酸素および窒素含有量の分析結果を Table 2 に示す. 各焼結体中の酸素含有量は原料粉末に対して 0.05~0.09 mass% と僅かに増加するものの, 焼結過程において顕著な酸化は生じていないといえる. また窒素含有量についても原料粉末に対して 0.04~0.08 mass% 程度の増加であり, 窒素ガス雰囲気中での焼結工程であるにも関わらず, 焼結体において窒素含有量の顕著な増加が見られなかった. これまでに著者らは加熱過程でのアルミニウム合金粉末の粒子最表面での XPS および AES 分析において急冷凝固法により粉末素地中に過飽和に固溶した Sn が 500 K 付近までの昇温過程において粉末粒子表面へ濃化・流出すること⁹⁾, また流出した液相状態の Sn が粒子表面を覆うことにより窒素ガスと粉末素地中の金属状態のアルミニウムとの窒化反応が抑制されること⁴⁾ などを確認している. 上記の窒素ガス雰囲気焼結後焼結体に含まれる窒素量の僅かな増加もこのような

Sn の粒子表面への流出現象によるものと考えられる.

次に, 焼結体の密度と試料粉末中の Mg 含有量との関係を Fig. 2 に示す. いずれの焼結条件においても Mg 含有量が増加するに連れて焼結体の密度は増加している. Mg を含まない場合には, 焼結時間 7.2 ks および 14.4 ks において焼結体の相対密度はそれぞれ 94% と 95% であり, 成形体の相対密度 88% に対して焼結現象は進行している. 一方, Mg を 1 mass% 含有する場合の焼結時間 7.2 ks および 14.4 ks における焼結体の相対密度はそれぞれ 96% と 97% である. つまり Mg を含まない粉末を用いた場合と比較してアルミニウム合金粉末粒子間での焼結が著しく促進したといえる. これは圧粉成形体中の粉末粒子同士の接触界面においてそれぞれの粉末粒子の表面 Al₂O₃ 皮膜が Mg によって還元分解され, その領域を介して粉末粒子間で相互に Al 原子の固相拡散が進行したことによると考えられる. 但し, Mg を含まない粉末においても焼結過程で約 5% 程度の相対密度増加が確認されており, この原因については次のように考えられる. 圧粉成形工程においては粉末粒子の再配列機構と粉末の降伏強度を越える高付加圧力による粒子の塑性変形機構によって圧密化¹⁰⁾ が進行するが, その際に粒子同士の接触界面において粒子表面 Al₂O₃ 皮膜が機械的に破壊されて新生面が局所的に発生する. このような状態で粒子表面が再度, 顕著に酸化しなければ, 新生面間で Al 原子の固相拡散による焼結現象が進行する. その結果, 成形体に対して焼結体の密度増加が生じたものと考えられる.

次に, 焼結時間を 14.4 ks とした場合の各焼結体の組織写真を Fig. 3 に示す. (a), (b), (c) はそれぞれ Mg 含有量が 0 mass%, 0.5 mass% および 1 mass% の試料粉末を用いた焼結体の結果である. Mg 含有量が増加するに伴って粉末粒子同士の接触界面, いわゆる旧粉末粒界域に存在する空孔が減少しており, その結果, Fig. 2 に示したように焼結体の密度は増加する. 特に, (a) に見られるような旧粉末粒界は試料粉末が Mg を含むことで消滅しており焼結現象が進行したことを示唆している.

以上の結果よりアルミニウム合金粉末中の Mg 含有量が増加するに連れて, 加熱過程で Mg によって還元分解された表面 Al₂O₃ 皮膜を介して Al 原子の固相拡散がより進行し, その結果, 粉末粒子間の焼結現象が促進して焼結体中の空隙減少による密度の増加が生じたと考えられる.

Fig. 2 Relationship between Mg content of aluminum alloy powder and density of sintered material.

Table 2 Oxygen and nitrogen contents of raw powder and sintered materials.

	Raw powder		Sintered(7.2ks)		Sintered(14.4ks)	
	O	N	O	N	O	N
A	0.27	<0.01	0.33	<0.01	0.35	<0.01
B	0.25	<0.01	0.32	0.04	0.34	0.05
C	0.27	<0.01	0.29	0.06	0.32	0.08

Fig. 3 Optical microstructure of each sintered material after heating at 825 K for 14.4 ks.
(a) Mg content ; 0 mass%, (b) Mg content ; 0.5 mass% and (c) Mg content ; 1 mass%

Fig. 4 Dependence of mechanical properties of sintered material on Mg content of aluminum alloy powder.
(a) Ultimate tensile strength and (b) Elongation

Fig. 4 に焼結体について引張試験を行なった際の引張強さおよび破断伸びと Mg 含有量の関係を示す。なお、Mg を含まない粉末において焼結時間を 7.2 ks とした場合の焼結体から採取した引張試験片は治具にセットする過程で破損するほどの低い強度であった。Fig. 4 に見るように Mg 含有量の増加と共に引張強さおよび破断伸びは顕著に増加しており、Fig. 2 に示した焼結体の密度変化と同じ傾向を示している。特に、破断伸びについて Mg を含有しない場合には焼結時間が 14.4 ks であっても 0% であるのに対して、Mg による焼結現象の進行によってその値は 4 ~ 12% と顕著に増加している。焼結時間を 14.4 ks とした場合の引張試験片における試料破断面の SEM 観察結果を Fig. 5 に示す。この場合も (a), (b), (c) はそれぞれ粉末中の Mg 含有量が 0, 0.5, 1 mass% の結果である。(a) において破断面

には微細な旧粉末粒子が明瞭に観察され、Mg を含有しない粉末の場合にはほとんど焼結現象が進行せず、主に旧粉末粒界で破断していることがわかる。また延性破面を示すディンプルは矢印で示すように比較的大きな旧粉末粒子の一部にしか見られず、低い破断伸びであることを示している。ディンプルが大きな旧粉末粒子に発生したことについて、粉末の圧縮成形過程で粗大な粉末粒子は再配列による圧密化が困難であるために微細な粉末に比べて圧縮過程の比較的初期段階から粒子の塑性変形が進行する。その結果、前述したように粗大粒子間の接触面積が大きくなり、その界面において表面 Al_2O_3 皮膜が機械的に分断されて新生面が露出し、焼結が進行し易くなるために比較的大きな旧粉末粒子でディンプルが観察されたと考えられる。一方、Mg 含有量が 0.5 mass% である (b) においては、破断面の大

Fig. 5 SEM observation on fractured surface of each tensile test specimen.
(a) Mg content ; 0 mass%, (b) Mg content ; 0.5 mass% and (c) Mg content ; 1 mass%

部分にディンプルが観察され、旧粉末粒子の内部で破壊していることがわかる。またディンプルが存在しない領域には矢印で示すように旧粉末粒界の3重点に相当する微小な空孔が見られる。さらに粉末中のMg含有量が増えると(c)に示すように破断面全体にわたってディンプルが観察され、その大きさは(b)に比べて小さくなっており焼結体における粉末粒子間の結合性がさらに向上したといえる。以上のことからアルミニウム合金粉末中のMg含有量が増加することで前述のとうり、粒子表面 Al_2O_3 皮膜の還元反応の進行によって粉末粒子間での焼結現象が促進し、焼結体の強度・靱性が改善された結果、引張試験後の試料破断面に占めるディンプルの存在領域が増加したと考えられる。なお、粒子表面に流出した融液状態のSnによる液相焼結現象への寄与や焼結体の旧粉末粒界に存在することによる機械的特性への影響が考えられる。これまでの結果よりSnの粒子表面流出現象はMgによる Al_2O_3 皮膜の分解後に生じるが、Sn含有量が1 mass%程度では焼結体中の旧粉末表面上に存在するSn皮膜は僅かであり、しかもエネルギー的に安定な自由表面が存在する空孔部(粉末3重点)に濃化する⁹⁾。このことから粉末粒子界面での液相焼結への寄与は小さいと考えられ、例えば、Al-12Si-1SnとAl-12Si(いずれもmass%表示)の組成を有する大気噴霧アルミ

ニウム合金粉末を同一条件で圧粉成形・焼結を行なった結果、得られた焼結体の相対密度および引張強度の差は極めて小さいことを確認した。したがって、加熱過程での液相状態にあるSnの焼結現象への影響は小さいと考えられる。

4. 結 言

アルミニウム合金粉末中に固溶したMgによる粒子表面 Al_2O_3 皮膜の還元分解反応を利用し、アルミニウム合金粉末の焼結現象に及ぼすMgの影響を明らかにすると共にその焼結体の特性について調査した。本研究で得られた結果を以下に示す。

- ① Mg含有量の増加に伴って焼結体の相対密度は成形体密度に対して9%程度増加した。これは成形体中の粒子間の接触界面においてMgによる粒子表面 Al_2O_3 皮膜の還元分解が進み、その界面を介して粒子間で相互にAl原子の固相拡散が進行した結果、焼結現象が促進したと考えられる。
- ② Mgを含まないアルミニウム合金粉末においても焼結現象が確認された。これは圧粉成形時に付与された圧力により粒子表面 Al_2O_3 皮膜が機械的に分解されたこと

によると考えられる。

- ③ Mg 含有量の増加と共に焼結体の旧粉末粒界および粒界域に存在する空隙は減少する。
- ④ アルミニウム合金粉末中の Mg 含有量の増加と共に焼結体の引張強さおよび破断伸びは増大し、また引張試験片の破断面において延性破面を示すディンプルの発生比率も増加する。

参 考 文 献

- 1) 平井, 片山: 窒化アルミニウム粉末の各種合成法, 日本金属学会誌, 29-7 (1990), 534-539.
- 2) 近藤, 木村, 渡辺: 高温下での粒子表面酸化皮膜の還元反応に及ぼすマグネシウムの影響 アルミニウム合金粉末粒子の焼結現象と粒子表面構造制御に関する研究 (第1報), 溶接学会論文集 (第19巻第1号に掲載済み).
- 3) 社団法人日本金属学会編: 金属データブック (改訂3版), 丸善株式会社 (1993), 476.
- 4) 近藤, 木村, 渡辺: 急冷凝固アルミニウム合金粉末の直接窒化反応に及ぼす粉末中の錫の影響, 粉体および粉末冶金, 47-1 (2000), 42-47.
- 5) C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis and J.F. Moulder: Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer Corporation, Minnesota, (1978).
- 6) J.C. Klein and D.M. Hercules, J. Catal., 82 (1983), 424.
- 7) 島田, 松林, 今村, 佐藤, 西島: 放射光を光源とする励起エネルギー可変 XPS 深さ方向分析, 27 (1995), 161-172.
- 8) C.D. Wanger, D.E. Passoja, H.F. Hilley and J.A. Taylor: Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer Corporation, Physical Division, Eden Prairie, MN55344, (1979).
- 9) 近藤, 木村, 渡辺: 加熱過程におけるアルミニウム合金粉末表面での Sn の挙動解析, 粉体および粉末冶金, 46-11 (1999), 1141-1147.
- 10) 近藤, 渡辺, 橋本: 湿式造粒処理を施したアルミニウム合金粉末の圧密化挙動解析, 粉体および粉末冶金, 46-7 (1999), 780-786.