

平成 30 年 6 月 19 日現在

機関番号：32639

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05688

研究課題名(和文) アルミナ含有率の異なるアルミナ粒子分散マグネシウム粉末による積層成形体の開発

研究課題名(英文) Development of Laminated Compacts with Alumina Particles Dispersed Magnesium Powders Differing in Alumina Content

研究代表者

川森 重弘 (KAWAMORI, Shigehiro)

玉川大学・工学部・教授

研究者番号：80307165

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：高強度Al合金を凌ぐ軽量かつ強度を有するMg複合材料開発のため、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有率の異なるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Mg粉末を積層成形することを提案し、その軽量性と機械的性質について調査した。作製した20/0/20vol%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Mg積層成形体(以下、積層成形体)は、実用Mg合金並みの軽量性と機械的性質の高い20vol%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Mg成形体以上の硬度と曲げ強さを有した。また、長時間焼結で20と0vol%層間に生成した新相を成長させた結果、新相厚さ増加とともに曲げ強さが増大した。今後は、高強度Al合金以上の比強度を得るために新相を多く有する積層成形体を作製することと新相組織と機械的性質の関係を調査したい。

研究成果の概要(英文)：In order to develop lighter and higher strength Mg composites than the high strength Al alloys, we proposed to laminate Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Mg powders with different Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content, and investigated its light weight and mechanical properties. The 20/0/20 vol% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Mg laminate compacts (laminate compacts) produced had lightness similar to that of a practical Mg alloy. Moreover, they have higher hardness and bending strength than these of 20 vol% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Mg compacts having high mechanical properties. As a result of growing a new phase formed between 20 and 0 vol% layer by long time sintering, the bending strength increased with the increase of the new phase thickness. In the future, in order to obtain specific strength higher than that of high strength Al alloy, we would like to investigate to prepare the laminate compacts having many new phase and the relationship between the microstructure of new phase and the mechanical properties.

研究分野：粉末冶金

キーワード：アルミナ粒子分散マグネシウム粉末 積層成形 メカニカルミリング法 放電プラズマ焼結法 生成相  
軽量化 曲げ強さ

### 1. 研究開始当初の背景

マグネシウム(Mg)合金は、実用金属材料中最も軽量であり、構造材料だけでなく、生体材料としても注目されていることから、環境配慮型材料として需要が高まっている。しかしながら、軽量金属材料の中で最も一般的なアルミニウム(Al)合金に比べ強度が劣る。例えば自動車軽量化のため Al 合金の代替としてより軽量の Mg 合金をエンジン部品に用いる場合、部位によっては強度だけでなく、耐摩耗性や耐熱性も必要となる。性質向上の一手段として、近年、Mg 合金にセラミックス粒子や繊維を分散させた複合材料の開発が盛んに行われている。

しかし、粉末冶金法の一つであるメカニカルミリング(以下、MM とする)法にて純 Mg にセラミックス粒子を分散させた複合材料の研究は、期待される高い強度・耐食性・設計容易性の割に少ない。それは、純 Mg 粉末の MM 処理は材料が微細かつ活性になるため発火の危険性があることや、実用構造材料としての強度や耐食性を得るため Al や Zn の添加による合金化が必要とされてきたことによる。しかし我々はこれまで、MM 粉末の発火を防ぐ加工法を開発し、純 Mg 中へセラミックス粒子を均一分散させることで高い強度や耐食性が実現できる可能性を示してきた。さらに、一般的な Mg 合金と比べ純 Mg は組成が単純なため材料設計が容易である。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Mg 複合材作製法の最適化および安全な作製法の開発は、Mg 合金の新分野の開拓の鍵となろう。

これまで我々は、セラミックス中最も安価で環境にも優しいアルミナ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)粒子と純 Mg 粉末を MM 法でミリングすることで、Mg 粉末中に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子が均一分散した Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子分散 Mg 粉末を作製してきた。その複合粉末を放電プラズマ焼結(SPS)法にて加圧焼結した Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子分散 Mg (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Mg) 成形体は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有率の増加と共に硬度が増し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有率 30vol%において、実用 Mg 合金や高強度 Al 合金を大きく凌ぐ約 300HV を示し、耐摩耗性も大いに期待できることがわかった。また、引張強さも Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有率の増加と共に上昇し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有率 20vol%で、約 300MPa と実用 Mg 合金以上の値が得られたが、高強度 Al 合金(約 500MPa)には及ばなかった。

しかし、これ以上に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有率を高めての引張強さ向上は難しい。実際、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有率 30vol% の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Mg 成形体は、電気伝導性の低い Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の影響で通電性が低くまた脆く、放電加工も切削加工も困難であった。運良く加工できて脆いため、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有率 20vol% 以上では計測できない。さらに、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の真密度(3.96g/cm<sup>3</sup>)は、Mg(1.74 g/cm<sup>3</sup>)や Al(2.7 g/cm<sup>3</sup>)と比べて高く、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有率を高めても Al 合金以上の軽量性は望めない。新しいアプローチが必要なことは明らかである。

そこで本研究では、Al 合金を凌ぐ軽量かつ強度を有する Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Mg 成形体を開発するため、

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有率の異なる Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Mg 粉末を積層成形することを提案した。我々はすでに、純 Mg 粉末中に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子を均一分散させた Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子分散 Mg 複合粉末の作製技術は確立している。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有率の異なる複合粉末を圧粉成形して含有率が段階的に高まる一定厚さの予成形体を作製し、含有率の高い順に積層させた傾斜組成成形体を作製できるなら、高い強度と軽量性を兼ね備えた特性を得ることが期待できるであろう。これにより、Al 合金を凌ぐ軽量かつ強度を有する Mg 複合材料の創成方式が見いだされ、結果として新しい Mg 合金分野の開拓につながると期待する。

### 2. 研究の目的

実用金属材料中で最も軽量のマグネシウム(Mg)合金は、環境配慮型材料として需要が高まっている。しかし、軽量金属の中で最も一般的なアルミニウム(Al)合金に比べ強度が劣る。本申請は、Al 合金の代替材料として、Al 合金よりも軽量で高強度な Mg 複合材料の開発を目的とする。その開発により、環境に優しい Mg 合金の新しい用途が期待できる。具体的には、Mg の強化剤としてアルミナ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)粒子を複合した Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子分散 Mg (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Mg) 複合粉末をメカニカルミリング(MM)法にて作製し、その粉末を積層させた傾斜組成を有する放電プラズマ焼結(SPS)体を試作し、最適な積層成形条件を探る。MM/SPS 法による傾斜組成複合材料は Mg 合金を凌ぐ強度・耐食性・設計容易性が期待できるが、それを安全に安定して製作する方式の開発が本研究の新規性である。

### 3. 研究の方法

#### (1) 実験方法

Mg粉末(平均粒径 d=約180μm)にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有率0vol%および20vol%のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子(d=約1μm)を混合し、アトライタ型ボールミルにてAr雰囲気中、アーム回転数300rpm×50hでMM処理を行うことで、Mg中にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子を均一分散させた20vol%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Mg(図1)および0vol%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Mg粉末を得た。

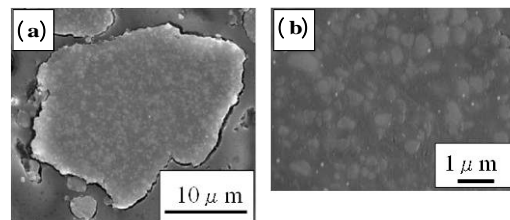


図1 作製したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子分散Mg粉末断面の(a)電子顕微鏡写真と(b)その高倍率写真

図2に積層成形体の製造プロセスを示す。0vol%および20vol%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Mg粉末を所定の重量秤量後、油圧プレス機を用い、同じカーボンダイス中で20、0、20vol%の順に各々圧粉処理を行い、SPS装置にて、Ar雰囲気中、加圧力40および20MPa、昇温速度100℃/min、

焼結温度575℃、焼結時間10、40および90minにて焼結を行った。焼結した直径約20mmの積層成形体をエメリー研磨およびバフ研磨して厚さ $1.4 \pm 0.05$ mmに整え、20vol%および0vol% $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mg}$ 層の体積比が1:4になるように調整することで、20/0/20vol%積層成形体を試作した。また、比較材として、同SPS条件にて0vol%および20vol% $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mg}$  (0vol%および20vol%) 成形体も作製した。

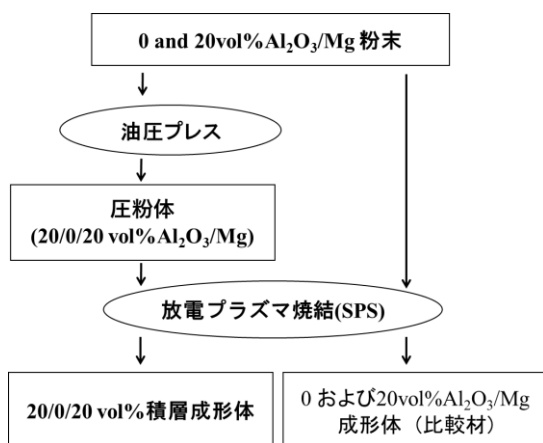


図2 20/0/20vol%積層成形体の製造プロセス

## (2) 評価方法

光学顕微鏡（以下光顕）を用いて積層成形体の断面を観察し、20vol%および0vol%層厚さを測定することで、目的の各層厚さを有するための実験条件を検討した。X線回折（XRD）装置を用いて積層成形体表面である20vol%層の構成相を同定した。さらに全構成相に対するMgOおよび $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ の相対積分強度を求めた。

積層成形体をバフ研磨後、比重計を用いて1試料に対して7回密度を測定した。積層成形体表面をバフ研磨後、ビッカース硬さ試験機にて試験力49N、保持時間10s、1試料に対して7点測定し、硬さを求めた。

放電加工機にて長さ19.6mm、幅5mmに切り出した積層成形体を厚さ $1.4 \pm 0.05$ mmにバフ研磨し、JISに基づく方法でクロスヘッド速度2mm/minにて試験片が破断するまでの最大荷重を測定した。曲げ強さは、はりの三点曲げで用いる一般式から求めた。また、比較のため0vol%および20vol%成形体についても同様の評価を行った。

## 4. 研究成果

### (1) 20/0/20vol%積層成形体断面の光顕観察

図3に一例として、焼結時間10minにて作製した20/0/20vol%積層成形体断面の光顕写真を示す。上下の20vol%層 / 0vol%層界面は比較的平坦であり、厚さ約40 $\mu\text{m}$ の新相が生成していることがわかる。また上下とも新相の厚さはあまり変わらなかった。焼結時間の経過とともに反応層の厚さは増加し、焼結時間90minで最大約80 $\mu\text{m}$ であった。

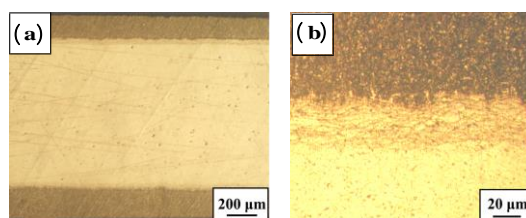


図3 20/0/20vol%積層成形体断面の(a)光顕写真と(b)その高倍率写真

### (2) 20/0/20vol%積層成形体表面の構成相

図4に20/0/20vol%積層成形体、20および0vol%成形体（焼結時間10min）表面のXRD結果を示す。0vol%成形体は、MgとMgOから構成されている。MgOは、MM/SPS処理時にMgの酸化により生成したと推測できる。20vol%成形体はMg、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ およびMgOの他に $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ が同定されている。Mgと $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子の固相反応により、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ がAlとOに分解し、Mgと反応することで、MgOとともに生成したといえる。積層成形体表面も同様の構成相になっている。焼結時間の経過とともに、積層成形体表面の全構成相に対するMgOおよび $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ のX線相対積分強度が増加したことから、焼結時間が増加することでMgと $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子の固相反応が進行したため、MgOおよび $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ の生成量が増加したと考えられる。

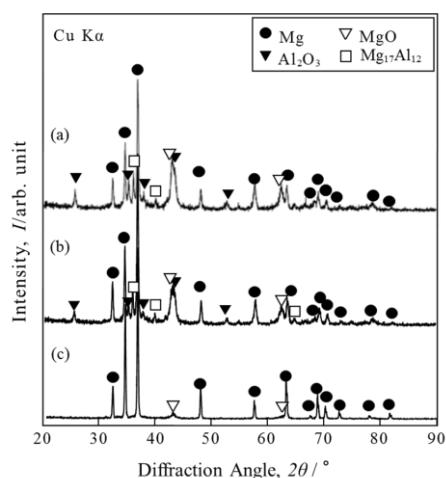


図4 20/0/20 vol%積層成形体、20および0vol%成形体（焼結時間10min）表面のXRD結果

### (3) 20/0/20vol%積層成形体の軽量性

図5に、20/0/20vol%積層成形体、20および0vol%成形体の密度に及ぼすSPS焼結時間の影響について示す。積層成形体の密度は、焼結時間の増加に伴い、上昇している。20vol%成形体では、時間経過による密度変化はないが、0vol%成形体では上昇しているため、積層成形体も上昇したといえる。時間経過による0vol%成形体の密度上昇は、緻密化進行によるものと考えられる。積層成形体の密度は $1.86 \sim 1.97 \text{ g/cm}^3$ であり、実用Mg合金よりも高い機械的性質が得られている。

20vol%SPS体<sup>1)</sup>よりも、約20%軽量化することができた。

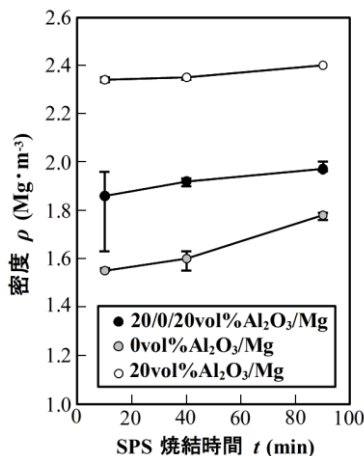


図5 20/0/20vol%積層成形体、20および0vol%成形体の密度に及ぼすSPS焼結時間の影響

#### (4) 20/0/20vol%積層成形体の機械的性質

##### ① ビッカース硬さ

図6に、20/0/20vol%積層成形体および20vol%成形体の表面ビッカース硬さに及ぼすSPS焼結時間の影響について示す。積層成形体表面は、20vol%層であることから20vol%成形体の硬さと比較した。図から、焼結時間の増加に伴い、20vol%成形体の硬さはほとんど変化がないが、積層成形SPS体の硬さは上昇し、焼結時間40minで20vol%成形体を超え、90minでその差が大きくなっている。

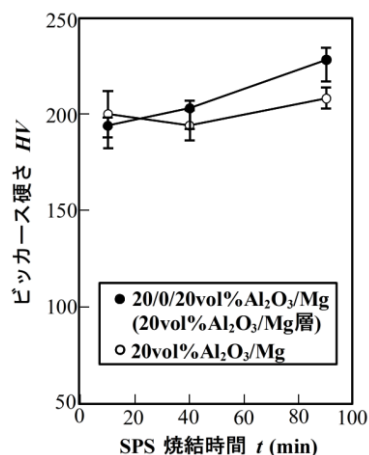


図6 20/0/20vol%積層成形体(20vol%層)、20vol%成形体のビッカース硬さに及ぼすSPS焼結時間の影響

##### ② 曲げ強さ

図7に、20/0/20vol%積層成形体、20および0vol%成形体の曲げ強さに及ぼすSPS焼結時間の影響について示す。図から、曲げ強さの挙動も硬さ同様に焼結時間の増加とともに上昇し、20および0vol%成形体よりも高くなり、その差が大きくなっている。さらに、20および0vol%成形体の曲げ強さの値から複合則に従い、体積比1:4で計算した値(計算値)

よりも積層成形体の方が高い値を示している。このことから、強度上昇の要因は、焼結時間経過により増加する20vol%および0vol%積層界面に生成した新相が大きな影響を及ぼしていると考えられる。

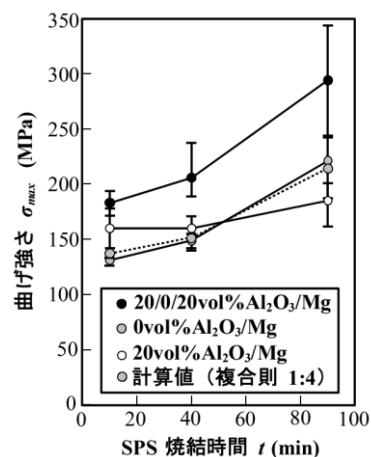


図7 20/0/20vol%積層成形体、20および0vol%成形体の曲げ強さに及ぼすSPS焼結時間の影響

#### (5) まとめ

- ① 20/0/20vol%積層成形体の密度、表面ビッカース硬さおよび曲げ強さは、SPS焼結時間の増加に伴い上昇した。
- ② 20/0/20vol%積層成形体の20vol%層と0vol%層の界面に新相が形成し、その厚さはSPS焼結時間の増加に伴い成長した。
- ③ 新相厚さの増加に伴い、20vol%層と0vol%層の密着性および曲げ強さの向上が得られると考えられる。
- ④ 20/0/20vol%積層成形体にすることで、20vol%成形体よりも20%軽量化することができ、軽量かつ高い硬度(高比強度)および曲げ強さ(高比強度)が得られた。SPS焼結時間最長90minで最も良い結果となった。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計3件)

- ① 川森 重弘、藤原 弘、長井 美憲、春日 幸生、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、日本金属学会誌、査読有、vol. 81、No. 7、2017、pp. 376-381
- ② S. Kawamori, H. Fujiwara, Y. Nagai and Y. Kasuga, Fabrication of Laminated Spark Plasma Sintered Compacts Composed of Alumina - Particle - Dispersed Magnesium and Magnesium, Materials Transactions, 査読有、vol. 58、No. 2、2017、pp. 206-201
- ③ 川森 重弘他、アルミナ分散マグネシウムの粉末成形法、工業材料、査読無、vol. 64、

〔学会発表〕（計 6 件）

- ① 川森 重弘、春日 幸生、アルミナ粒子分散マグネシウム積層成形放電プラズマ焼結体の機械的性質におよぼす焼結時間の影響、平成 30 年度塑性加工春季講演会、2018
- ② 川森 重弘、山川 聖斗、春日 幸生、藤原 弘、粉体粉末冶金協会平成 30 年度春季大会、2018
- ③ S. Kawamori, H. Fujiwara and Y. Kasuga, Characteristics of Laminated Spark Plasma Sintered Compacts Composed of Alumina-Particle-Dispersed Magnesium and Magnesium, FiMPART2017, 2017
- ④ 川森 重弘、藤原 弘、春日 幸生、MM/SPS 法を用いて作製したアルミナ粒子分散マグネシウム積層成形体の特性、第 24 回機械材料・材料加工技術講演会 (M&P2016)、2016
- ⑤ 川森 重弘、春日 幸生、藤原 弘、アルミナ粒子分散マグネシウム粉末による積層成形体の特性、第 67 回塑性加工連合講演会、2016
- ⑥ 川森 重弘、春日 幸生、黒田 潔、長井 美憲、アルミナ粒子分散マグネシウム粉末を用いた積層成形体の試作、粉体粉末冶金協会平成 28 年度春季大会、2016

〔図書〕（計 1 件）

- ① 川森 重弘他、シーエムシー出版、先端部材への応用に向けた最新粉体プロセス技術、2017、pp. 225-237

6. 研究組織

(1) 研究代表者

川森 重弘 (KAWAMORI, Shigehiro)

玉川大学・工学部・教授

研究者番号：8 0 3 0 7 1 6 5