

# Mg - 高融点金属酸化物系のメカニカルアロイング

日大生産工(院)  
日大生産工

小西 康德  
久保田 正広, 菅又 信, 金子 純一

## 1. 緒言

Mg は構造用金属材料の中では最も軽量な金属であり,その比強度や比剛性は他の金属材料に比べて大きい.しかし,常温および高温での強度が不十分な場合があり,使用分野が制限されているのが現状である.現在用いられている Mg 合金材料は溶解鑄造法(I/M 法)によって製造されているが,粉末冶金法(P/M 法)による Mg 合金に関する研究は急冷凝固法による場合が多い.メカニカルアロイング(MA)法は P/M 法であり,I/M 法における溶解過程を伴わないために,比重差や融点差のある元素や金属との合金化,化合物との複合化が可能となる.本研究では,遊星型ボールミルにより,純 Mg に高融点金属の酸化物( $Nb_2O_5$ ,  $MoO_3$ ,  $WO_3$ ,  $V_2O_5$ )を添加し MA 処理を行い,微細な酸化物粒子による分散強化 Mg 基複合材料を創製することが目的である.

## 2. 実験方法

### 2.1 試料の合金記号と配合組成

本研究で用いた試料の合金記号と配合組成を Table 1 に示す.純 Mg 粉末にそれぞれの高融点金属酸化物を 10at%一定として添加した.MA 処理における焼付き防止剤としてステアリン酸を添加して MA 処理を行った.

### 2.2 MA 処理および P/M 材の作製

MA 処理には容器の容量が 500ml の遊星型ボールミル(Fritsch,P-5)を用いた.Fig.1 に遊星型ボールミルの容器とボールの動きについて示す.容器はターンテーブルに取り付けられて自転する.ターンテーブルの公転とともに

Table 1 Designation and nominal composition of tested alloys.

Designation	Nominal composition	
	at%	mass%
MGNB	Mg-10.00 $WO_3$	Mg-14.97 $WO_3$
MGMO	Mg-10.00 $MoO_3$	Mg-14.13 $MoO_3$
MGW	Mg-10.00N $b_2O_5$	Mg-20.95N $b_2O_5$
MGV	Mg-10.00 $V_2O_5$	Mg-10.62 $V_2O_5$

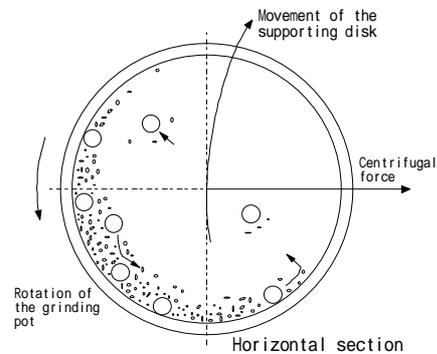


Fig.1 Movement of pot and balls of a planetary ball mill.

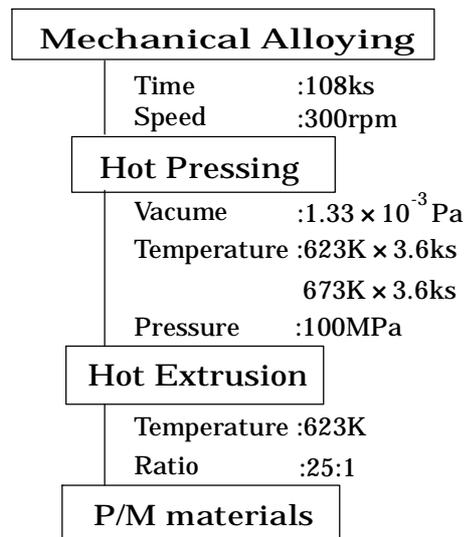


Fig.2 Process chart of P/M materials.

Mechanical alloying of Mg with addition of oxides of refractory metals

容器は自転して、ボールに大きな遠心力を与える。Ar ガスに置換したグローブボックス内で 500ml の高 Cr 鋼製容器に高 Cr 鋼製ボール 100 個(400g)、試料 25g およびステアリン酸 1.0g を封入し、容器の公転回転数を 300rpm(自転回転数 650rpm)で 108ks の MA 処理を行った。

Fig.2 に示す工程で P/M 材を製作した。MA 粉末は処理容器から Ar ガス雰囲気中に置換したグローブボックス内で取り出し、そのまま篩 (# 100)にかけ、AZ31Mg 合金製缶に封入しグローブボックス内で金型に装填した。その後、直ちにこれをホットプレス炉内に固定し、炉内が  $1.33 \times 10^{-3}$ Pa の真空度に到達した後に 623K または 673K まで 1.8ks かけて昇温させ、1.8ks 間保持後、同温度で 100MPa の加圧を 3.6ks または 1.8ks 間行い、34 の円柱ホットプレス体を作製した。この円柱ホットプレス体を温度 623K で 1.8ks 間保持後、温度 623K、押出比 25:1、押出速度 5.0mm/min または 2.5mm/min で熱間押し出し加工を行い 7mm の P/M 材を作製した。

## 2.3 材料評価

### (1) 光学顕微鏡組織観察

MA 粉末および P/M 材をフェノール樹脂に埋め込み、エメリー紙 (# 2000)研磨後、研磨用アルミナ粒子(0.3 ~ 0.05  $\mu$ m)を用いてバフ研磨した試料を、ピクリン酸で腐食し光学顕微鏡で組織を観察した。

### (2) 硬さ試験

MA 粉末の硬さをマイクロビッカース硬度計(荷重 98mN, 荷重保持時間 15s)を用いて測定し、P/M 材の硬さはビッカース硬度計(荷重 9.8N, 荷重保持時間 15s)を用いて測定した。MA したままの粉末と押し出された材を 373K, 473K, 573K, 673K で 7.2ks 等時焼きなましし、それにともなう強度変化も測定した。

### (3) X線回折

添加した高融点金属酸化物, MA 粉末, 673K

で 7.2ks 間の加熱した MA 粉末の構成相の変化を X 線回折で調べた。強度が 40kV, 40mA の CuK 線を用いて回折速度  $1.66 \times 10^{-2}$ deg/s で回折角  $2\theta = 20^\circ \sim 100^\circ$  の範囲で測定した。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 X線回折結果

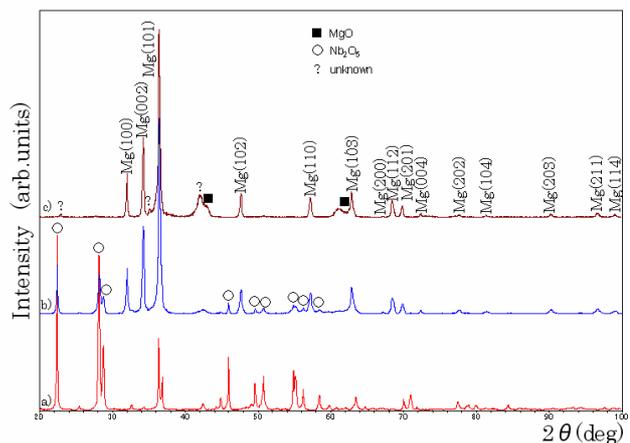


Fig.3 XRD patterns of MGNB material

a) Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> powder, b) MA powder for 108ks and

c) MA powder heated at 673K for 7.2ks

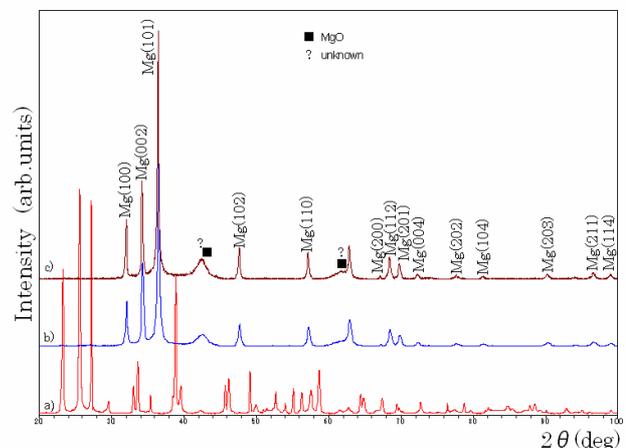


Fig.4 XRD patterns of MGMO material

a) MoO<sub>3</sub> powder, b) MA powder for 108ks and

c) MA powder heated at 673K for 7.2ks

Fig.3 に一例として、Mg に Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を添加した MGNB 系の MA 粉末, MA 粉末を 673K で 7.2ks 加熱した粉末の X 線回折結果を示す。MA 粉末(b)は、Mg と Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> からの回折ピークが検出されたことから添加した Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の分解は MA 中に起きていないことが分かる。

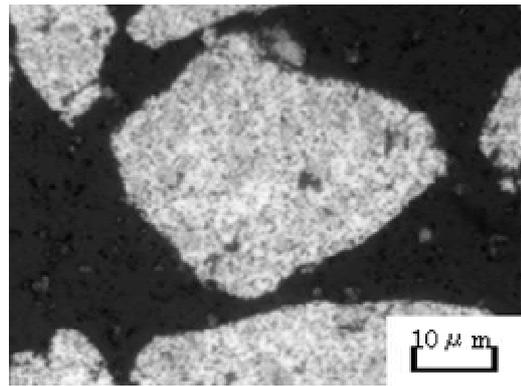
673Kで7.2ks加熱したMA粉末(c)では $Nb_2O_5$ からの回折線強度が減少し、新たにMgOからの回折ピークが検出された。これは $Nb_2O_5$ の一部が分解してMgと酸素が固相反応して生成したと考えられる。またMgに $WO_3$ を添加したMGW系においても同様にMA粉末を673Kで7.2ks加熱後にMgOの生成が認められた。Fig.4に $MoO_3$ を添加したMGMO系の結果を示す。MGMO系およびMgに $V_2O_5$ を添加したMGV系においてはMA粉末においてそれぞれ添加した酸化物からの回折ピークは検出されずにマグネシウムからの回折線のみが検出された。これはMA処理により添加した $MoO_3$ または $V_2O_5$ がアモルファス化したと考えられる。またMA粉末および673Kで7.2ks加熱したMA粉末でもMgOの生成が確認された。一方、分解した高融点金属とその化合物からの回折線は観察されなかった。

### 3.2 光学顕微鏡組織観察

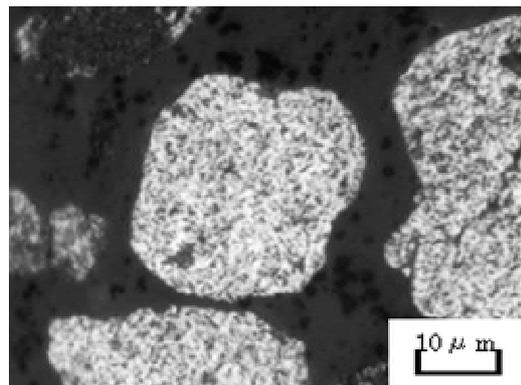
Fig.5に一例として a)MGNB系のMA粉末、b)673Kで7.2ks加熱したMA粉末、c)押し出しまま材、d)押し出しまま材を673Kで7.2ks加熱したP/M材の光学顕微鏡組織を示す。P/M材は押し出し方向に対して、垂直な断面で観察した。MA粉末ではMAしたままの粉末および673Kで7.2ks加熱したMA粉末の両方において大きさ約 $10\sim 20\mu m$ 程度の粒子であり、熱処理における組織の大きな変化は見られなかった。すべての合金において微細な粒子が均一に分散した組織が観察された。押し出しまま材および673Kで7.2ks加熱した押し出しま材において微細な粒子が均一に分散した組織が観察され、加熱による押し出しま材の組織に大きな変化は認められなかった。

### 3.3 硬さ

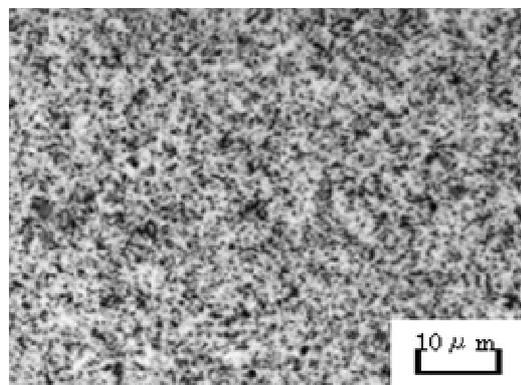
Fig.6にMA粉末の熱処理による硬さの変化を示す。室温の硬さはすべてのMA粉末において、約100HV以上を示し、MGMO系が最も高い硬さ110HVを示した。すべてのMA粉



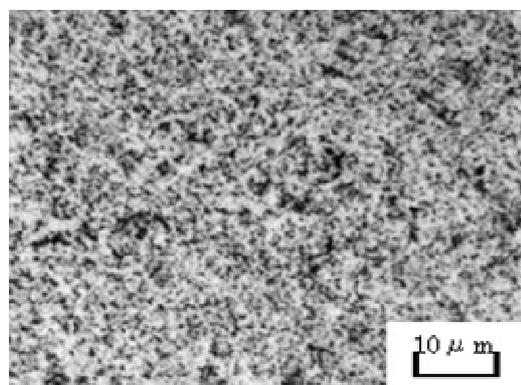
a)MA powder for 108ks.



b)MA powder heated at 673K for 7.2ks.



c)as-extruded material.



d)extruded material heated at 673K for 7.2ks.

Fig.5 Optical micrographs of MGNB material.

末において、473K までは硬さの大きな変化は見られず、573K では、MGMO 系以外の MA 粉末で緩やかな硬さの低下を示し、673K での加熱後にすべての系の MA 粉末で急激な硬さの低下が認められた。Fig.7 にホットプレス温度 673K、押し出し温度 623K で作製した P/M 材の硬さ試験結果を示す。MGNB 系は 473K で最も高い硬さ 72.7HV を示した。473K までは硬さの低下は見られず、すべての系の P/M 材において 573K で緩やかな硬さの低下を示し 673K で急激に硬さが低下した。Fig.8 にホットプレス温度 623K、押し出し温度 623K の P/M 材の硬さを示すが Fig.7 と同様の傾向がみられた。すなわち 473K までは硬さの低下は見られず、573K で MGW 系を除き 573K で緩やかな硬さの低下を示し 673K で急激に硬さが低下した。MGNB 系の 473K で最も高い硬さ 98HV を示した。MGNB 系の 673K の硬さ以外でホットプレス温度 623K から製作した P/M 材の方が 673K よりも高い結果が得られた。これはホットプレス体を作製する際、より低い温度を選択した方が影響が少なかったことによると考えられる。

#### 4. 結言

(1) すべての系で MA 処理によって微細な粒子が分散した組織が得られた。MA 処理段階で添加した  $Nb_2O_5$  および  $WO_3$  は分解しなかった。一方、添加した  $MoO_3$  および  $V_2O_5$  は MA 処理によりアモルファス化した。

(2) すべての系の MA 粉末を 673K で 7.2ks 間加熱すると添加した酸化物は分解して MgO が生成した。

(3) MGMO 系の MA 粉末が 110HV と最も高い硬さを示した。他の系においても 100HV を超える硬さを示した。

(4) ホットプレスの温度を 623K にすると 673K と比較して高い硬さを示す P/M 材が得られた。

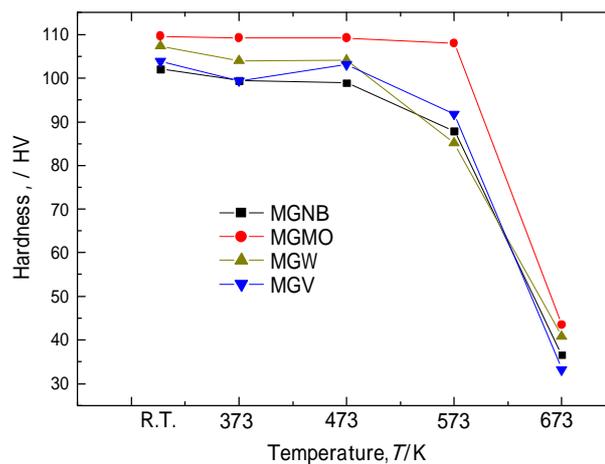


Fig.6 Hardness of MA powders annealed at various temperatures.

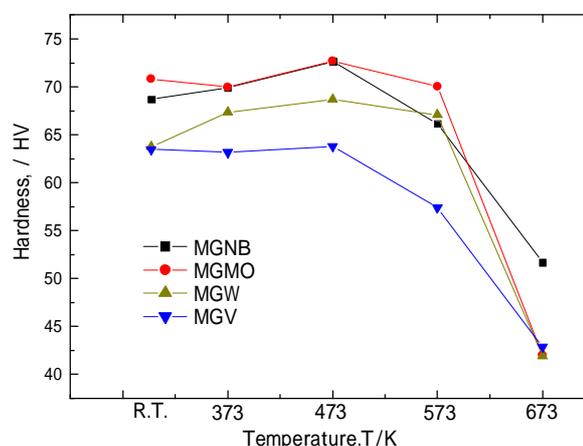


Fig.7 Hardness of P/M materials produced by hot pressing at 673K.

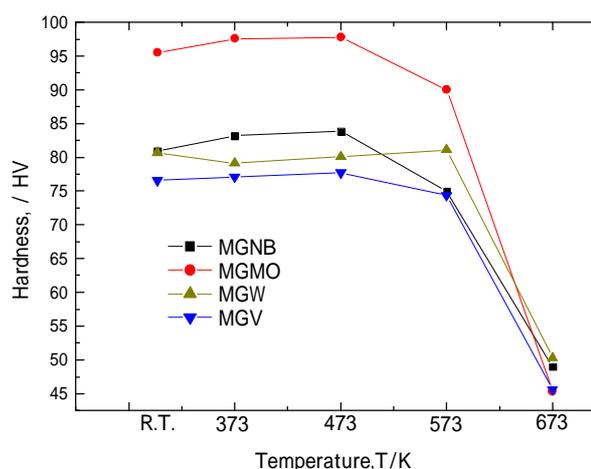


Fig.8 Hardness of P/M materials produced by hot pressing at 623K.