

## MM-SPS 法で作製した純マグネシウムの特性に及ぼす熱処理の影響

日大生産工(院) ○萩野 敏基

日大生産工 久保田 正広

## 1. 緒言

近年、低炭素化が叫ばれる社会において、輸送機器の軽量化、すなわち、構造材料の軽量化が求められている。そこで、構造材料中最も軽量であるマグネシウム(Mg;  $1.74 \text{ g/cm}^3$ )の研究が盛んに行われている。溶解鋳造法では、Mg にイットリウムなどのレアメタルを添加し、さらに溶体化処理および人工時効処理を行うことで強度および耐熱性の向上が試みられている<sup>1), 2)</sup>。一方、合金元素を添加せずに、粉末冶金法の一つであるメカニカルミリング(Mechanical milling: MM)法と放電プラズマ焼結(Spark plasma sintering: SPS)法を組み合わせたMM-SPSプロセスにより高強度かつ熱的安定性に優れた純アルミニウムの創製が報告されている<sup>3)</sup>。MM処理の際、金属粉末と容器との焼付きを防止、緩和するためにミリング助剤(Process Control Agent: PCA)として、ステアリン酸が添加されている。炭素、水素および酸素から構成されているステアリン酸( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ )は、MM処理中にマトリックス粉末中に均一に分散し、MM処理中または、その後の加熱によって固相反応が誘起され、強化相が生成される<sup>4), 5)</sup>。

本研究では、MM-SPSプロセスを純Mgに適用し、純Mgの機械的特性の向上を試みた。さらに、熱処理を施すことで、固相反応の誘起ならびに促進を試みた。本研究の目的は、作製したSPS材の硬さおよび構成相におよぼすMM処理時間および熱処理条件の影響を明らかにすることである。

## 2. 実験方法

精密天秤を用いて純Mg粉末(純度: 99.91%, 平均粒子径:  $384.5 \mu\text{m}$ , JIS 1種相当<sup>6)</sup>)25.0 g, ステアリン酸 0.50 gをそれぞれ秤量した。これらの粉末と高クロム鋼製ボール 400 gをアルゴンガス雰囲気中で容量 500 mlの高クロム鋼製容器に装入し、遊星型ボールミル(Fritsch, P-5)を用いてMM処理した。純Mg粉末とボールの重量比は、1:16一定とした。MM処理条件は、ボールミルの公転速度を 200 rpm一定とし、MM処理時間は 2 h, 4 h, 8 h, 16 h, 32 h および 64 h の 6 条件とした。

得られたMM粉末 4 gを直径 20 mm×高さ 40 mmの黒鉛型に装入し、SPS装置チャンバー内の真空度を 20 Pa程度に保ち、黒鉛パンチで圧力を加えて、高さ約 8 mmのバルク(SPS)材を作製した。黒鉛パンチは、上部および下部の両方が移動する複動タイプの加圧方法である。焼結条件は、昇温速度  $1.25 \text{ K/s}$ , 焼結温度 723 K, 加圧力 45 MPa, 保持時間 180 sとした。したがって、総焼結時間は、540 sとなる。また、離型剤としてカーボンペーパーを使用した。

作製したSPS材は、大気雰囲気中で 473 K, 523 K および 573 K で、最大 8 h まで熱処理した。

各SPS材の硬さをビッカース硬度計(荷重 1 kg, 保持時間 20 s)で10ポイント測定した。上位 1 ポイント, 下位 1 ポイントの値を省いた 8 ポイントの平均を測定値とした。

各SPS材の構成相を同定するために、研磨後、X線回折装置(管電流 60 mA, 管電圧 40 kV の  $\text{CuK}\alpha$  線, 回折角度  $20\sim 80^\circ$ , 回折速度  $1.66 \times 10^{-2} \text{ }^\circ/\text{s}$ )を用いて測定した。

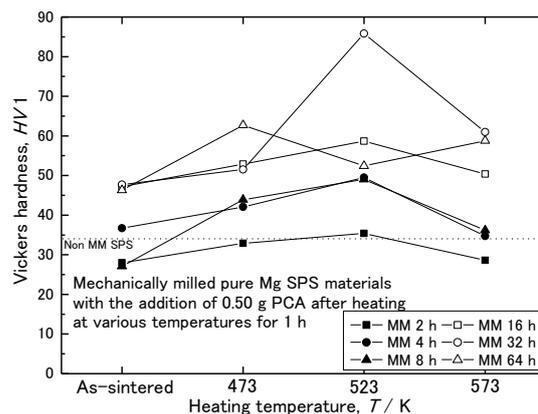
Effects of Heat Treatments on Properties of Pure Magnesium Produced by MM-SPS Process

Toshiki HAGINO and Masahiro KUBOTA

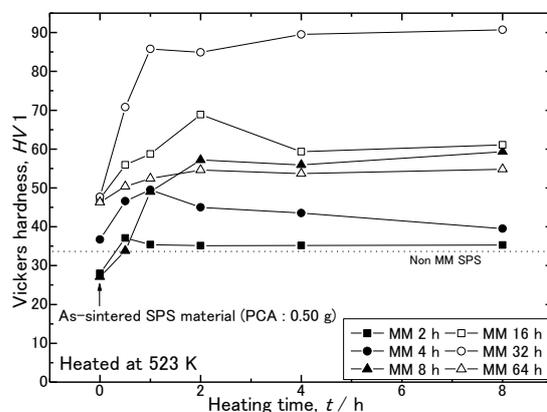
### 3. 実験結果および考察

**Fig. 1** に各 SPS 材の等時加熱(1 h)による硬さの変化を示す. 未加熱の MM 2 h および MM 8 h SPS 材の硬さは, MM 未処理の SPS 材よりも低い値を示したが, MM 4 h, MM 16 h, MM 32 h および MM 64 h SPS 材は, 高い値を示した. MM 16 h, MM 32 h および MM 64 h SPS で顕著な硬さの差は認められなかった. これらの結果は, MM 処理による粉末への加工ひずみの導入には限界があること, さらに, 導入された加工ひずみが SPS 処理中に回復する割合が異なることを示唆している. また, McCormick らは, Mg の融点(923 K)が低いために, MM 処理中に回復が生じ, Mg に導入される内部ひずみは小さいと報告している<sup>7)</sup>. 473 K で熱処理した MM 2 h, MM 4 h, MM 16 h および MM 32 h SPS 材の硬さは, 未加熱の SPS 材よりも約 5 HV 高い値を示し, MM 8 h および MM 64 h SPS 材では, 約 15 HV 高い値を示した. また, 同温度で時効した WE54 マグネシウム合金は, 10 h 以上の熱処理で硬化が始まるが<sup>6)</sup>, 本研究で作製した SPS 材は 1 h という短時間の熱処理で硬化が認められた. 523 K における熱処理により, 各 SPS 材の硬さは, さらに高くなった. 特に, MM 32 h SPS 材の硬さは, 未加熱と比較して約 2 倍の 85.8 HV を示した. 同温度で時効した WE54 マグネシウム合金は, 2 h 以降に硬化が始まるのに対して<sup>6)</sup>, 本研究で作製した SPS 材は, 1 h という短時間で硬化した. 熱処理 573 K では, SPS 材の硬さは 523 K と比較して軟化した. 各 SPS 材の硬さの誤差は,  $\pm 8$  HV 以内であった.

**Fig. 1** より, 硬さの向上が最も顕著に現れた 523 K で等温加熱した各 SPS 材の硬さの変化を **Fig. 2** に示す. MM 2 h SPS 材は, 0.5 h でピーク硬さ 37.1 HV を示し, その後, 硬さは一定値を示した. この値は, MM 未処理の SPS 材よりも高い値である. MM 4 h SPS



**Fig. 1** Changes in Vickers hardness of mechanically milled pure Mg SPS materials with the addition of 0.50 g PCA after heating at various temperatures for 1 h.



**Fig. 2** Changes in Vickers hardness of mechanically milled pure Mg SPS materials with the addition of 0.50 g PCA after heating at 523 K up to 8 h.

材は, 2 h でピーク硬さ 49.5 HV を示し, その後, 緩やかに軟化した. 一方, MM 8 h, MM 16 h および MM 64 h SPS 材は, 2 h でピーク硬さを示し, その後, 顕著な硬さの軟化傾向は認められなかった. 最も顕著な時効硬化挙動を示したのは, MM 32 h SPS 材で, 1 h で 85.8 HV を示し, その後, 緩やかに硬さは高くなり, 8 h で最高硬さ 90.7 HV を示し, 同温度で時効した WE54 マグネシウム合金の時効硬化能( $\Delta 20$  HV)より優れた値( $\Delta 43$  HV)を示した<sup>6)</sup>. また, WE54 マグネシウム合金は過時効を示すが<sup>6)</sup>, 本研究で作製した SPS 材は, 顕著な軟化が認められず, 優れた熱的安定性を示した. 時効温度を 473 K および 573 K に変化させても, SPS 材の硬さの変化は, **Fig. 2** に示した 523 K と同様の傾向を

示した。

明瞭な時効硬化挙動を示した 32 h SPS 材の等温加熱(523 K)による X 線回折パターンの変化を Fig. 3 に示す。未加熱の粉末および SPS 材では、純 Mg の回折ピークのみが認められた。一方、0.5 h 熱処理した SPS 材は、Mg の回折ピーク以外に MgO, MgH<sub>2</sub> および Mg(OH)<sub>2</sub> の回折ピークが認められた。特に、MgO の回折ピーク強度は、他の化合物の回折ピーク強度より高かった。また、熱処理時間が長くなるにつれて MgH<sub>2</sub> および Mg(OH)<sub>2</sub> の回折ピーク強度が高まった。しかし、MgH<sub>2</sub> および Mg(OH)<sub>2</sub> の回折ピーク強度に対応した顕著な硬さの変化は認められなかった。

MgH<sub>2</sub> の生成は、ステアリン酸を構成する水素と Mg との固相反応が誘起されたためであると考えられる。MgO および Mg(OH)<sub>2</sub> に関しては、ステアリン酸を構成する酸素もしくは、純 Mg 粉末の表面に形成されている酸化皮膜および Mg(OH)<sub>2</sub> が MM 処理中に粉末内部に取り込まれたためと考えられる。また、MM 処理をしていない純 Mg 粉末から作製した SPS 材を大気中で熱処理しても MgO は生成されなかった。このことから、MgO の生成における酸素の供給源は、ステアリン酸であると推察した。これらの結果は、MgO, MgH<sub>2</sub> および Mg(OH)<sub>2</sub> の生成には、水素や酸素を含むステアリン酸を伴った MM 処理およびその後の熱処理が必要であることを示唆している。

Fig. 4(a) に各 SPS 材の等温加熱(523 K)による MgO の回折ピーク強度を純 Mg の回折ピーク強度で除した値を回折ピーク強度比として示す。この回折ピーク強度比を相対的な MgO 生成量として見積もった。MM 2 h SPS 材は、0.5 h で強度比 3.2 % を示したが、その後、強度比は、0 % であった。一方、MM 4 h および MM 64 h SPS 材は、0.5 h 以後、強度比は一定値(約 5 %)を示し、MM 8 h および

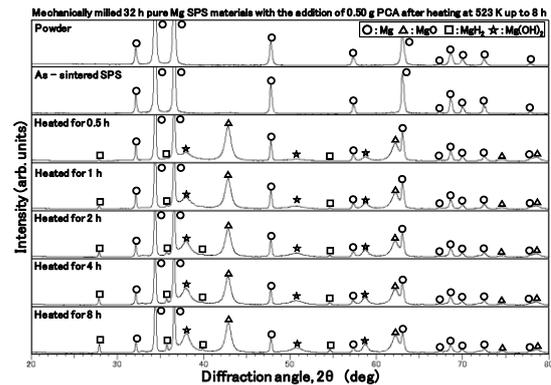


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of mechanically milled 32 h pure Mg SPS materials with the addition of 0.50 g PCA after heating at 523 K up to 8 h.

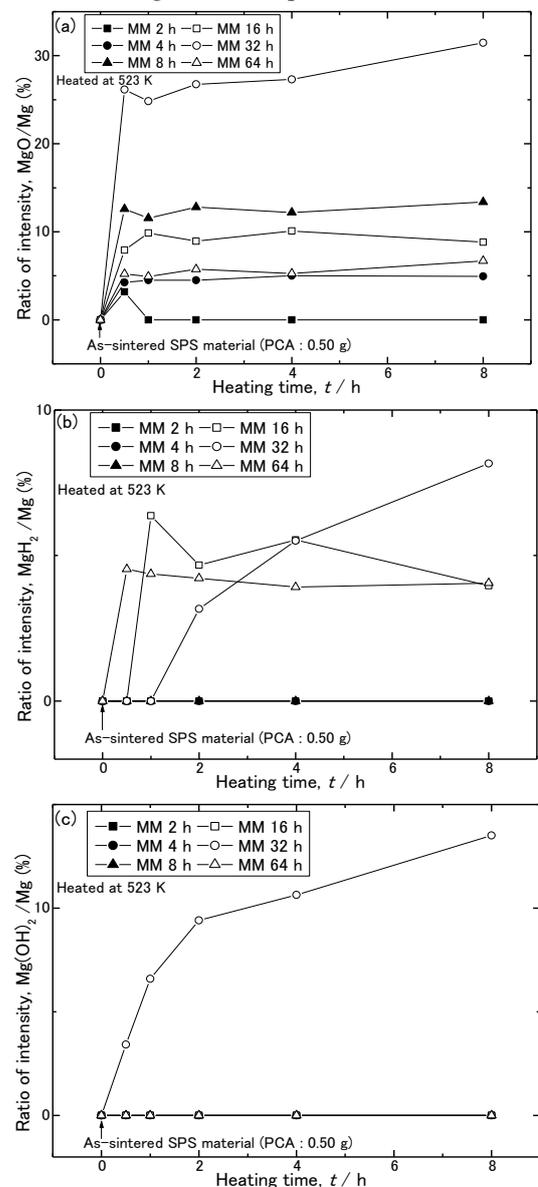


Fig. 4 X-ray intensity ratios of mechanically milled pure Mg SPS materials with the addition of 0.50 g PCA after heating at 523 K up to 8 h : (a) MgO, (b) MgH<sub>2</sub> and (c) Mg(OH)<sub>2</sub>.

MM 16 h SPS 材は、0.5 h 以後、強度比約 10 %を示した。特に、MM 32 h SPS 材は、0.5 h で強度比 26.1 %を示し、その後、わずかに増加し、8 h で 31.5 %を示した。高い強度比を示した MM 8 h SPS 材および MM 32 h SPS 材は、優れた時効硬化能(MM 8 h SPS 材:  $\Delta$  32.2 HV, MM 32 h SPS 材:  $\Delta$  43.0 HV)を示した。また、MM 処理時間を変化させた SPS 材も強度比が高い程、時効硬化能が優れていた。

**Fig. 4(b)**に各 SPS 材の等温加熱(523 K)による  $\text{MgH}_2$  の回折ピーク強度を純 Mg の回折ピーク強度で除した値を回折ピーク強度比として示す。この回折ピーク強度比を相対的な  $\text{MgH}_2$  生成量として見積もった。MM 2 h SPS 材, MM 4 h SPS 材および MM 8 h SPS 材は、熱処理時間に関わらず、強度比 0 %を示した。X 線回折パターンでは、熱処理をしたすべての SPS 材から  $\text{MgH}_2$  の生成が認められた。しかし、 $\text{MgH}_2$  の回折ピーク強度が Mg の回折ピーク強度と比較し、非常に小さい値を示したため、生成量としては 0 として見積もられた。MM 16 h SPS 材および MM 64 h SPS 材は、1 h 以後、強度比は一定値(約 5 %)を示した。一方、MM 32 h SPS 材は、熱処理が長くなる程、強度比が大きくなり、8 h で 8.2 %を示した。

**Fig. 4(c)**に各 SPS 材の等温加熱(523 K)による  $\text{Mg(OH)}_2$  の回折ピーク強度を純 Mg の回折ピーク強度で除した値を回折ピーク強度比として示す。この回折ピーク強度比を相対的な  $\text{Mg(OH)}_2$  生成量として見積もった。MM 2 h SPS 材, MM 4 h SPS 材, MM 8 h SPS 材, MM 16 h SPS 材および MM 64 h SPS 材は、 $\text{MgH}_2$  同様、回折ピーク強度が Mg と比較して非常に小さかったために、生成量 0 と見積もられた。一方、MM 32 h SPS 材は、熱処理時間が長くなると共に強度比が大きくなり、8 h で 13.5 %を示した。

$\text{MgH}_2$  および  $\text{Mg(OH)}_2$  の生成量が 0 と見積もられた SPS 材も時効硬化現象(**Fig. 2**)が認められたことから、時効硬化現象を発現させた主な要因は、 $\text{MgO}$  の生成であると推察した。

#### 4. 結言

- (1) MM-SPS プロセスで作製した SPS 材を熱処理することで、時効硬化現象により最高硬度 90.7 HV を示した。
- (2) SPS 材を熱処理することで、Mg とステアリン酸との間で固相反応が誘起され  $\text{MgO}$ ,  $\text{MgH}_2$  および  $\text{Mg(OH)}_2$  が生成した。特に、 $\text{MgO}$  の生成により時効硬化現象が発現した。
- (3) MM-SPS プロセスで作製した SPS 材は、優れた時効硬化能( $\Delta_{\max}$  43.0 HV)を示し、かつ過時効が認められなかった。
- (4) 高硬度かつ熱的安定性に優れた純 Mg の創製に MM-SPS プロセスは有効である。

#### 謝辞

本研究に協力頂いた平成 23 年度卒業研究性の館野雅彦君に深く感謝の意を表す。

#### 参考文献

- 1) G. W. Lorimer, Structure-property relationships in cast magnesium alloys, Proc. Magnesium Technology, 3(1986), pp. 47-53.
- 2) 里達雄ほか, Mg-Y 合金の時効析出組織, 軽金属, 42(1992), pp. 804-809.
- 3) M. Kubota, Properties of nano-structured pure Al produced by mechanical grinding and spark plasma sintering, J. Alloys and compounds, 434-435(2007), pp. 294-297.
- 4) 大野卓哉, 久保田正広, メカニカルミリング法と放電プラズマ焼結法による高強度純チタンの作製とその特性, 軽金属, 59(2009), pp. 659-665.
- 5) 大野卓哉, 久保田正広, ステアリン酸を添加しメカニカルミリングした純チタンの放電プラズマ焼結, 粉体および粉末冶金, 57(2010), pp. 327-332.
- 6) 日本マグネシウム協会, マグネシウム技術便覧, カロス出版(株), 2000, p. 450, p. 148.
- 7) P. G. McCormick et al, Mechanical milling of magnesium powder, Mat. Sci. and Eng. A, A318(2001), pp. 22-33.