

SPS 法による磁性を有するマグネシウム基複合材料の特性

日大生産工（院） ○青木 翔 日大生産工（院） 松島 弘樹
日大生産工 新妻 清純 日大生産工 久保田 正広

1. 緒言

放電プラズマ焼結 (Spark Plasma Sintering : SPS)法は、粉末間に放電現象を起こさせることで粒子表面の酸化被膜を除去し、ジュール熱によって粒子間接合を行い、粉末を固化成形する方法である。粉末内部からの自己発熱作用を積極的に利用し、従来のホットプレス法や熱間静水圧法よりも低温度域・短時間での焼結が可能である^{1),2)}。従って、MA 法で得られる高密度転位、微細結晶粒を有する粉末の特性を損なわずに固化成形することができる。さらに、酸化物粒子を分散させることによる、分散強化、粒成長のピン止めによる結晶粒微細化といった強化機構を同時に付与させることができる。

ソフトフェライトは、酸化鉄を主成分とした磁性材料であり、磁性を有する上に酸化物であるため、軽金属粉末に添加することで、粉末の機械的強度と機能性を同時に高めることができる。

著者らは純アルミニウム粉末に Ni-Cu-Zn フェライト粉末を添加し、MA 処理を施して得られた複合粉末を SPS 法で固化成形することで、軽量、高硬度、強磁性を有するアルミニウム基複合材料の創製に成功している³⁾。

本研究では母材を純アルミニウム粉末よりもさらに軽量の純マグネシウム粉末に変え Ni-Cu-Zn フェライト粉末を固相分解させずに複合化することで高比強度、強磁性を有するマグネシウム基複合材料の創製を目的とした。特に、SPS 焼結温度に対する SPS 材の機械的特性と磁気特性の変化を評価した。

2. 実験方法

2.1 供試材の作製

Table 1 に SPS 材作製に使用した MA 粉末の配合組成と MA 処理時間を示す。純マグネシウム粉末（純度：99.91%，平均粒子径：275.9 μm）および Ni-Cu

Table 1 Designation, starting compositions and mechanical alloying time of test materials.

Designation	Material (mass%)		MA time (h)
	matrix	compound	
12 MGFR	Pure Al	10 Ferrite	2
14 MGFR			4
18 MGFR			8
32 MGFR		30 Ferrite	2
34 MGFR			4
38 MGFR			8
52 MGFR		50 Ferrite	2
54 MGFR			4
58 MGFR			8

-Zn フェライト粉末（組成：(Fe₂O₃)_{49.41}(ZnO)_{32.09}(NiO)_{12.71}(CuO)_{5.79}，平均粒子径：4.3 μm)を Table 1 に示す組成になるように配合した。潤滑材としてステアリン酸（組成：CH₃(CH₂)₁₆COOH)を 0.75 g 添加し、MA 容器にアルゴン雰囲気中でこれらを封入後、振動型ボールミルを用いて所定の時間の MA 処理を施した。

Fig. 1 に SPS 材の作製工程を示す。成形には黒鉛ダイス（外径：50 mm，内径：20.1 mm，高さ 40 mm）と黒鉛パンチ（直径：20 mm，高さ：20 mm）を用い、これに MA 粉末を 5 g 充填した。これらをチャンバー内にセットし、真空中で Fig. 1 に示した所定の条件で焼結し、温度が 473 K まで降下した後負荷を取り除き大気解放し SPS 材を作製した。

2.2 供試材の評価

SPS 材の硬さ試験には、ビッカース硬度計を用いた。エメリー紙で研磨した面を測定面とし、荷重 1 kg，保持時間 20 秒で 7 ポイント取り最大値，最小値を除いた 5 ポイントの平均値を硬さとした。

SPS 材の構成相を X 線回折装置により同定した。エメリー紙で研

Properties of Magnesium Based Composites Exhibiting Magnetism
by Spark Plasma Sintering.

Sho AOKI, Hiroki MATSUSHIMA,
Kiyozumi NIIZUMA and Masahiro KUBOTA

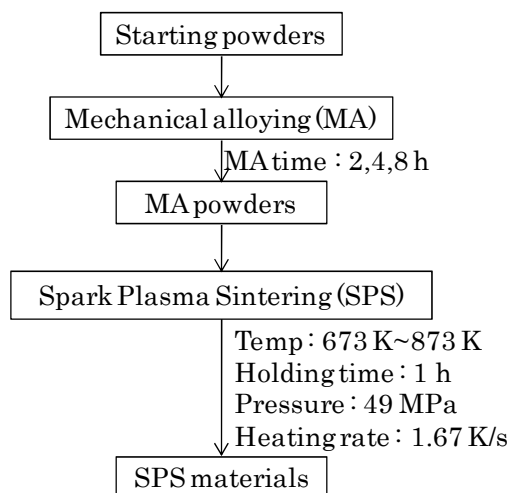


Fig. 1 Process chart for fabricating test materials.

磨した面を回折面とし、40 kV、60 mA の強度で $\text{CuK}\alpha$ 線を用いて回折速度 $1.66 \times 10^{-2} \text{ }^\circ/\text{s}$ 、回折角度 $2\theta = 20^\circ \sim 80^\circ$ の条件で測定した。

SPS 材の磁気特性(飽和磁化、保磁力)は、振動試料型磁力計(Vibrating Sample Magnetometer: VSM)を用いて $6 \times 4 \times 1 \text{ mm}$ に加工した試験片を電磁石の間のホールピースにセットし 800 kA/m の磁界中で測定した。

SPS 材の組織は、作製した SPS 材をエメリー紙で研磨後バフ研磨し、ピクリン酸メチルアルコール溶液(ピクリン酸: 3 g, 蒸留水: 20 ml, エタノール: 20 ml, 酢酸: 2 ml)によるエッチング処理を施し、光学顕微鏡で観察した。

3. 実験結果および考察

Fig. 2 に SPS 材の焼結温度の変化に対する構成相を解析した一例として 14 MGFR 粉末を固化成形した SPS 材について示す。焼結温度 673 K で作製した SPS 材の構成相には、添加した Ni-Cu-Zn フェライトは存在せず Mg, MgO, $\alpha\text{-Fe}$ が同定された。一方、焼結温度 773 K, 873 K で作製した SPS 材の構成相は、Mg, MgO, $\alpha\text{-Fe}$ に加え Mg_2Ni , Fe_3C が同定された。全ての焼結条件において MgO が生成した理由は MgO が Ni-Cu-Zn フェライトよりもエネルギー的に安定であるためと考えられる。そこで MgO および Fe_2O_3 の酸素 1 mol あたりの標準生成ギブスエネルギーを計算した結果を Fig. 3 に示す。MgO のギブスエネルギーは、 Fe_2O_3 よりも低い安定である。

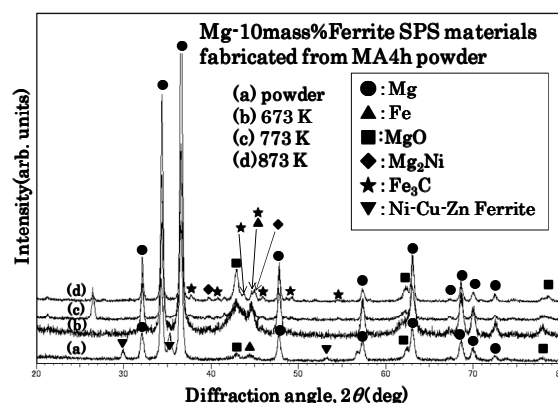


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of SPS materials fabricated from 14 MGFR powder.

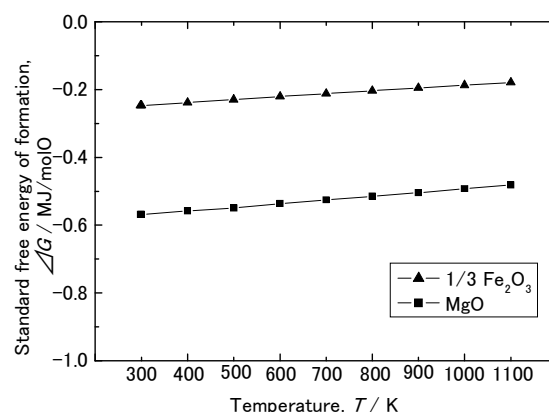


Fig. 3 The standard free energies of formation of the relevant oxides as a function of temperature.

従って、以下に示す化学反応式のような分解が生じたと考えられる。



Ni-Cu-Zn フェライト中の Fe_2O_3 が分解し、このように MgO と $\alpha\text{-Fe}$ が生成したと考えられる。焼結温度 773 K および 873 K では、分解・生成した $\alpha\text{-Fe}$ がステアリン酸中の炭素と結合し Fe_3C が生成したと考えられる。

Fig. 4 に各 MA 粉末を固化成形した SPS 材の硬さおよび相対密度を示す。12 MGFR 粉末を焼結温度 673 K で固化成形した SPS 材の硬さは、65.0 HV を示し、焼結温度の上昇に伴い右肩上がりに増加した。焼結温度 673 K で低い硬さを示した理由は相対密度が 84.8% と緻密化できていなかったためと考えられる。一方、焼結温度 773 K および 873 K で硬さが増加した理由は、Ni-Cu-Zn フェライトの固相分解によって生成した化合物(MgO, $\alpha\text{-Fe}$, Mg_2Ni , Fe_3C)の分散による分散強化と相対密度が増

加したためと考えられる。

14 MGFR および 18 MGFR 粉末から焼結温度 773 K で作製した SPS 材の硬さは、それぞれ、154.7 HV, 198.0 HV を示し、焼結温度 873 K でそれぞれ、135.8 HV, 175.8 HV へと減少した。焼結温度 773 K で急激に硬さが増加した理由として、Fig. 2 の X 線回折の結果より MgO からの回折線強度が増加していた。すなわち、MgO の生成量の増加、Fe₃C および Mg₂Ni の生成が起因していると考えられる。特に Fe₃C の硬さは、約 1200 HV⁴⁾と非常に高く、鋼の強化の元となる化合物である。そのため硬さの増加に大きく寄与していると考えられる。焼結温度 873 K で硬さが低下した理由は、温度が高いために生成した化合物が粗大化したためと考えている。

焼結温度 773 K 一定で MA 処理時間の変化に伴う硬さの変化は、MA 処理 2, 4, 8 h でそれぞれ 96.6 HV, 154.7 HV, 198.0 HV を示し、MA 処理時間が倍になると硬さがそれぞれ約 50 HV ずつ増加した。これは、MA 処理時間が長い粉末では、結晶粒が微細化されており、加工ひずみも多く導入されていることが起因していると考えられる。

各 MA 処理時間の粉末から作製した SPS 材の相対密度は、焼結温度の上昇に伴い増加する傾向を示し、焼結温度 773 K でほぼ緻密化が達成されていた。

Fig. 5 に各 MA 粉末を固化成形した SPS 材の飽和磁化および保磁力を示す。各 MA 処理時間の粉末を焼結温度 673 K で固化成形した SPS 材の飽和磁化は約 1.0×10^{-5} Wbm/kg を示し、MA 粉末の飽和磁化 (0.65×10^{-5} Wbm/kg) の約 2 倍の値を示した。これは、MA 粉末では生成量のごくわずかであった α -Fe の生成量が増加したためであると考えられる。 α -Fe の飽和磁化は、 2.73×10^{-4} Wbm/kg である。Ni-Cu-Zn フェライト粉末中には、Fe₂O₃ が 50 % 含有しているので、本研究で添加した Mg-10 mass% Ferrite 中には 5 % の Fe₂O₃ が含有している。Fe₂O₃ 中に存在する α -Fe の量は、69.94 % なので、Mg-10 mass% Ferrite 中には 3.5 % の α -Fe が存在している。ここで、 α -Fe の飽和磁化の 3.5 % 分の値は、 0.95×10^{-5} Wbm/kg であるのに対し、作製した SPS 材の飽和

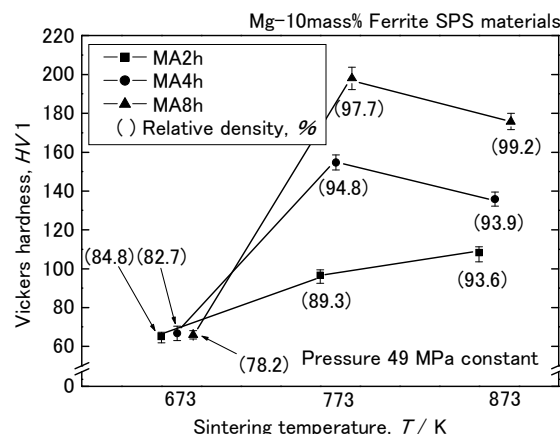


Fig. 4 Change in the hardness together with relative density for the SPS materials fabricated from 12 MGFR, 14 MGFR and 18 MGFR powders.

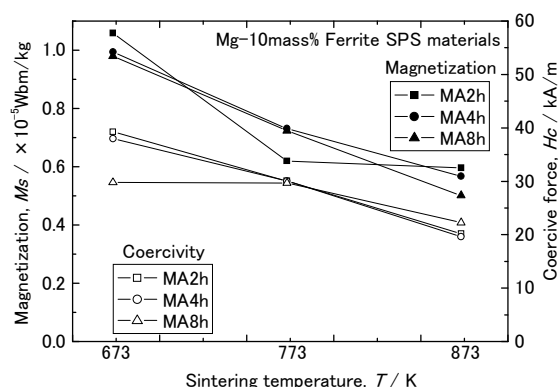


Fig. 5 Change in the magnetization and coercive force for the SPS materials fabricated from 12 MGFR, 14 MGFR and 18 MGFR powders.

磁化も、 0.95×10^{-5} Wbm/kg を示したことから、添加した Ni-Cu-Zn フェライト中の Fe₂O₃ に含まれる α -Fe が全て分解し生成したことが予想される。各 MA 処理時間の粉末から作製した SPS 材の飽和磁化は、焼結温度の上昇に伴い右肩下がりに減少した。これは、Fig. 2 の X 線回折結果で同定されたように、添加した Ni-Cu-Zn フェライトが固相分解して生成した Fe₃C が起因していると考えられる。Fe₃C は強磁性体であるが、 α -Fe よりも飽和磁化が小さいため、Fe₃C 生成量の増加に伴い飽和磁化が低下したと考えられる。各 MA 処理時間の粉末から作製した SPS 材の保磁力は、焼結温度の上昇に伴い右肩下がりに減少した。これは、焼結温度の上昇に伴い、保磁力の高い α -Fe 量が減少し Fe₃C が多く生成したことで、結晶粒が粗大化したことに起因していると考えられる。

Fig. 6 に 14 MGFR 粉末を焼結温度 (a) 673 K, (b) 883 K, (c) 873 K で固化成形した SPS 材の光学顕微鏡組織観察写真を示す. 写真内のコントラストで黒い部分はマグネシウム, 白い部分は Fe_3C だと考えられる. 全ての焼結温度で, 層状に析出した Fe_3C が観察された. これは, 比較的粒子径の大きな Mg 粉末が MA 処理中に圧延され, 内部の結晶粒が押し延ばされることで, 層状結晶粒を有する粉末が作製され, それを高温で焼結した際に粒界に Fe_3C が析出したために, 細長くなったものと考えられる. また, 層状に析出した Fe_3C の大きさは, 焼結温度 673 K では長軸 10~30 μm , 焼結温度 773 K では長軸 10~60 μm , 焼結温度 873 K では長軸 20~100 μm であり, その大きさは, 焼結温度の上昇に伴い増加した.

以上の結果から, 焼結温度 873K で作製した SPS 材の硬さや保磁力が低下した理由は, Fe_3C の粗大化が影響していると考えられる.

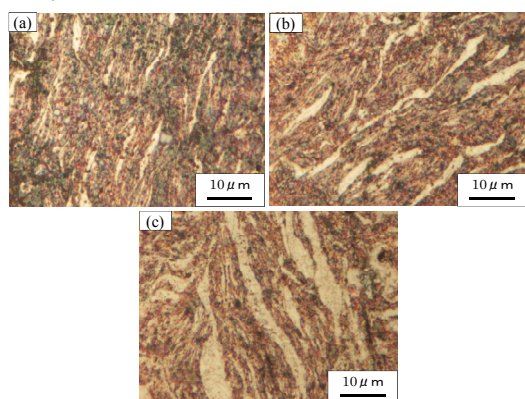


Fig. 6 Optical micrographs of the SPS materials fabricated from 14 MGFR powder at different temperatures of (a) 673 K, (b) 773 K and (c) 873 K.

4. 結言

純マグネシウム粉末と Ni-Cu-Zn フェライト粉末を MA 処理することで得られた混合粉末を SPS 法を用いて固化成形し, 作製した SPS 材の機械的特性と磁気特性を評価し, 以下の知見を得た.

- 1) 焼結温度 673 K で作製した SPS 材は, MgO と $\alpha\text{-Fe}$ が生成した. 一方, 焼結温度 773 K と 873 K で作製した SPS 材は, MgO と $\alpha\text{-Fe}$ に加え, Mg_2Ni , Fe_3C が同定された.
- 2) MA 8 h 施した粉末を焼結温度 773 K で作製することで, 固相反応によ

り生成した Fe_3C の大きさや緻密化の達成のバランスが良かったため, 最も高い硬さ 198.0 HV を示した.

- 3) 焼結温度 673 K で作製した SPS 材は, Ni-Cu-Zn フェライト中の Fe_2O_3 に含まれる $\alpha\text{-Fe}$ が全て分解し生成したために, MA 粉末の 2 倍近い飽和磁化値を示した. 焼結温度 773 K と 873 K では, 固相分解により生成した Fe_3C の影響により $\alpha\text{-Fe}$ 量が減少したために, SPS 材の飽和磁化は減少した.
- 4) SPS 材の保磁力は, 焼結温度の上昇に伴い, $\alpha\text{-Fe}$ の減少と結晶粒粗大化が進行したため, 減少傾向を示した.
- 5) 固相反応により生成した Fe_3C は層状に析出しており, その大きさは, 焼結温度の上昇に伴い粗大化した. これに伴い, SPS 材の硬さは焼結温度 873 K より 773 K で作製した方が低い値を示した.
- 6) 本研究の目的である Ni-Cu-Zn フェライトを分解させずにマグネシウムと複合化するためには, 焼結温度 673 K 以下に設定する必要がある.

追記

本研究は, 久保田研究室 4 年生, 渡辺唯君と共同で実験を行った研究成果である.

参考文献

- 1) 鵜田正雄, 新焼結技術—放電プラズマ焼結 (SPS) 法, (株) SPS シンテック, pp.1-4.
- 2) 鵜田正雄, 粉体工学誌, 30, (1993), pp.790-802
- 3) 青木 翔, 水谷佑平, 久保田正広, 新妻清純, 粉末冶金法で複合化されたアルミニウム基磁性材料の特性, 軽金属学会第 116 回春期大会講演概要, (2009), pp.103-104
- 4) <http://www.tobu.or.jp/yasashii/book/gj06.htm>