

純マグネシウムの機械的特性に及ぼすミリング条件の影響

日大生産工(院) ○萩野 敏基 日大生産工 久保田 正広

1. 緒言

今日、限られたエネルギーを有効活用するために、構造材料の軽量化やリサイクルが求められている。実用金属中最も軽量なマグネシウム(以下 Mg)は振動吸収性、電磁波遮断性、寸法安定性などの性質を持ち、資源的にも豊富である。それゆえに、Mg 合金は輸送機器や家電製品、精密機器などに用いられている。しかし、合金元素を用いる Mg 合金では、リサイクルや資源エネルギーなどの観点から環境に対する負荷が大きい。それらを軽減する際、純 Mg を利用することが有効である。しかしながら、純 Mg に適切な調質を行っても強度の向上には限界があり、構造材料として純 Mg を輸送機器などに適用した例はない。そこで、本研究では粉末に対し冷間で巨大なひずみを付与することができ、高密度の転位を導入すると共に、粉末の粒子径を著しく微細にすることが可能なメカニカルミリング(Mechanical Milling: MM)法に着目した。MM 方を適用することにより、合金化せずに合金と同等の強度を有した純 Mg の創製を試みた。また、工業化の観点から MM 処理の適切なプロセス条件を探るべくミリング助剤(Process Control Agent: PCA)として用いるステアリン酸($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$)の添加量を変化させた。

MM 処理により得られた粉末は、低い焼結温度かつ短時間で固化成形が可能であり、粉末の優れた特性を失うことなく、さらに、一般的な粉末冶金法と比較して製造工程を大幅に短縮することが可能な放電プラズマ(Spark Plasma Sintering: SPS)法により固化成形した。

本研究の目的は、純 Mg 粉末に MM 法と SPS 法を適用し、作製した材料の性質を明らかにすることである。すなわち、異なる MM 処理時間および PCA の添加量で作製された粉末を用いて SPS 材を作製し、その硬さや粒子径、構成相を明らかにする。

2. 実験方法

本研究で用いた純 Mg は純度 99.91 %，平均粒子径 $384.5 \mu\text{m}$ で、その組成分析結果を Table 1 に示す。分析結果より本研究で用いた純 Mg 粉末は JIS 1 種相当に対応する。

Table 1 Composition of experimentally used and JIS 1 grade Mg powders¹⁾.

Material	Analyzed Composition (mass%)
Experimentally used pure Mg	Al:0.0168 Mn:0.0145 Zn:0.0027 Si:0.017 Cu:0.0009 Fe:0.0027 Ni:0.0002
JIS 1 Grade	Al:0.01 Mn:0.01 Zn:0.01 Si:0.01 Cu:0.005 Fe:0.003 Ni:0.001 Pb:0.005 Sn:0.005

純 Mg 粉末 25.0 g と高 Cr 鋼製ボール 400 g および焼付き防止のための PCA としてステアリン酸を Ar ガス雰囲気グローブボックス内で 500 ml の高 Cr 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。MM 処理条件は 2 h, 4 h, 8 h, 16 h, 32 h, 64 h とした。ステアリン酸の添加量は 0.50 g, 0.75 g, 1.00 g, 1.25 g と変化させた。これは、純 Mg 粉末に対して、それぞれ 2 mass%, 3 mass%, 4 mass%, 5 mass% に相当する。PCA の適量は 1～3 mass% と報告されており²⁾、本研究では 0.50 g, 0.75 g がこれに相当する。

MM 処理した粉末の硬さは樹脂に埋め込み、表面をエメリー紙で研磨後、さらにバフ研磨し、マイクロビッカース硬さ試験機(荷重 10 g,

保持時間 15 s)で測定した。粉末の X 線回折は強度 60 mA, 40 kV の CuK α 線を使用し, 回折角度範囲 20~80°, 回折速度 1.66×10^{-2} deg/s で測定した。また, 粉末の形状や大きさを走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した。

得られた MM 粉末 4 g を $\phi 20$ の黒鉛型に装入し, SPS 装置を用いて固化成形した。SPS 焼結条件は成形温度 450 °C, 加圧力 45 MPa, 保持時間は最大 180 s とした。作製した SPS 材はビッカース硬さ試験機(荷重 1 kg, 保持時間 20 s), 粉末と同条件での X 線回折, アルキメデス法による密度測定, SPS 材をバフ研磨し, ピクリン酸を用いてエッチングした後光学顕微鏡で組織観察を行い評価した。

3. 実験結果および考察

Table 2 に MM 粉末の平均粒子径を示す。MM 処理が長くなるにつれて粒子径は小さくなっている。また, MM 処理 16 h 以上ではステアリン酸の添加量が多い方が粒子径は小さくなっている。PCA の添加量が増加するほど MM 粉末の粒子径が小さくなると報告されており³⁾, 本研究においても同様の傾向が認められた。MM 処理 2 h ステアリン酸の添加量が 0.50 g, 0.75 g では MM 処理をしていない粉末よりも粒子径は大きくなっている。これは, MM 処理の初期段階では, 粉末は比較的軟らかく粉末と粉末の変形と接合が生じたためであると考えられる。ステアリン酸の添加量 1.25 g に関しては PCA としての働きが粉末同士の接合を抑制したために, 遅れて粉末の粗大化が起こったものと考えられる。

Fig. 1 にステアリン酸を 0.75 g 添加し種々の MM 処理時間後の粉末の外観を SEM で観察した結果を示す。MM 処理の経過とともに粉末が変形, 接合, 粉砕を繰り返し粒子径が小さくなっていく様子が観察される。MM 処理 2 h, 4 h では, ボールの衝突による圧縮変形により粉末が薄くフレーク状に伸びている

Table 2 Mean particle size (μ m) of various MM powders with different MM times and amounts of PCA (N=20).

		PCA (g)			
		0.50	0.75	1.00	1.25
MM (h)	0	384.5			
	2	490.7	462.9	352.1	373.3
	4	183.5	391.5	259.0	375.7
	8	118.8	274.9	186.6	71.6
	16	128.4	104.4	52.8	19.4
	32	73.9	23.7	21.7	22.3
	64	20.1	15.1	13.2	9.2

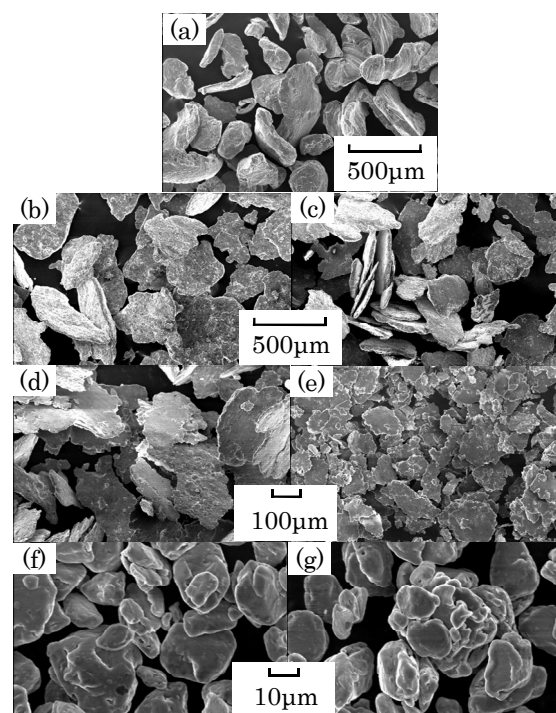


Fig. 1 SEM micrographs of mechanically milled pure Mg powder with the addition of 0.75 g PCA: (a) 0 h, (b) 2 h, (c) 4 h, (d) 8 h, (e) 16 h, (f) 32 h and (g) 64 h.

のが確認できる。MM 処理が 8 h, 16 h と長くなるとフレーク状の粉末が粉砕され細かくなっている。このことから, 粉末が加工硬化したことで延性が低下し, 破壊が進行し始めたことがうかがえる。さらに, MM 処理が 32 h, 64 h と長くなると粉末は角が取れ, 丸みを帯び, よりいっそう細くなり粒子径は 10 ~ 20 μ m 程度となっている。この結果は, 粉末に高密度の転位が導入され, 十分に加工硬化されたことを示唆している。今後, さらに MM 処理時間を長くすることで粒子径は,

より微細になり均一な粉末を得ることができると考えられる。

Fig. 2 にステアリン酸の添加量と MM 処理時間をパラメータとした時の粉末の硬さを示す。ステアリン酸の添加量に関係なくいずれも、MM 処理 16 h 以下では MM 処理をしていない粉末の硬さと同等の値を示しており、加工硬化による硬度の向上が得難いことを示唆している。また、Mg は 100~150 °C で回復が始まるため、MM 粉末を樹脂に埋め込む際に、回復が起こり、硬さが低下したことが MM 処理をしていない粉末と同等の硬さを得る結果に至ったと考えられる。MM 処理 32 h 以上では、いずれも、50 HV 程度の硬さを示し、MM 処理をしていない粉末の硬さと比べて 10 HV 程度の向上が観られる。このことは、MM 処理を長時間行うことで加工硬化の効果を得ることが可能であることを示唆している。しかし、MM 処理 32 h と 64 h を比較するとほぼ同等の硬さを示している。このことから、MM 処理時間が長ければ長いほど硬さが向上するというわけではなく、ある処理時間で硬さのピークを示し、以後、飽和状態になると考えられる。MM 粉末の硬さは、ステアリン酸の添加量による変化がほとんど観られなかった。しかし、ステアリン酸の添加量が増加することで若干硬さが低下している粉末がある。これは、PCA としての働きにより、粉末に加工ひずみの導入が抑制されたためであると考えられる。

Fig. 3 にステアリン酸の添加量と MM 処理時間をパラメータとした時の SPS 材の硬さを示す。MM 処理時間を長くするにつれて硬さが増加している。また、ステアリン酸の添加量 0.75 g 以外はいずれも MM 処理 32 h において硬さのピークが観られる。これは、MM 処理中に高密度の転位が導入されたことと結晶粒が微細化されたことが原因であると考えられる。そのうえ、MM 粉末の硬さは MM 処

理 16 h 以下では、顕著な増加を示さなかった

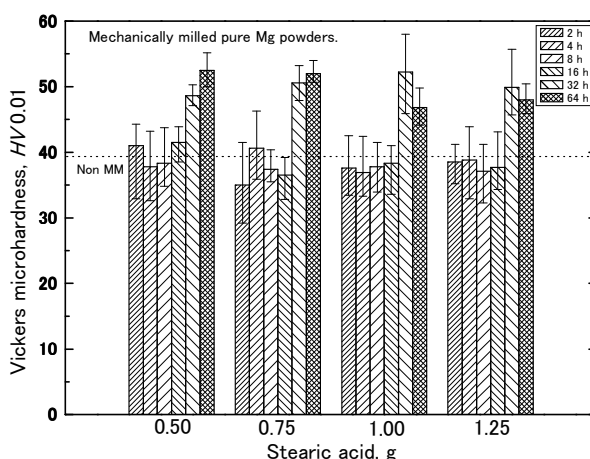


Fig. 2 Vickers microhardness of pure Mg powders with different amounts of PCA as a function of mechanical milling time.

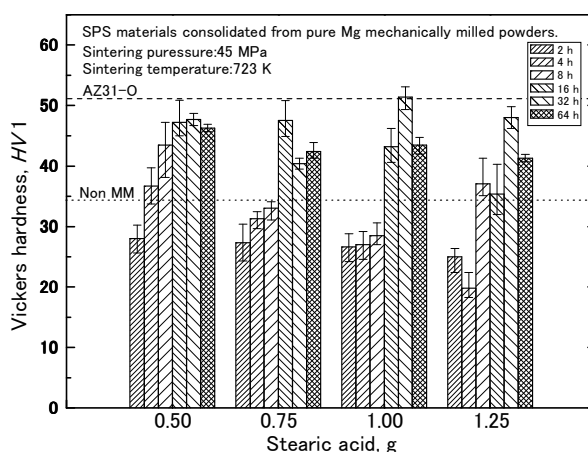


Fig. 3 Vickers hardness of pure Mg SPS materials produced by different mechanical milling time and amounts of PCA.

が、SPS 材では徐々に硬さが向上している。このことから本プロセスにおいては、硬さの変化に関して、加工硬化よりも結晶粒の微細化による効果が大きいと考えられる。さらに、McCormick らは MM 処理によって Mg に導入される内部ひずみは少ないと報告しており、本研究結果と対応していた⁴⁾。MM 処理 64 h では、ピーク時の硬さよりも低下している。これは、MM 処理時の摩擦熱の影響によるものであると考えられる。粉末と SPS 材の硬さを比較すると粉末の方が若干ではある

が高い値を示した。これは、Mg の再結晶温度が約 250 °C であるため、焼結する際に回復が生じ、硬さが低下したものと考えられる。ステアリン酸の添加量 1.00 g において、最も高い硬さのピークを示し、AZ 31-O 材と同等の値を示した。これは、MM 粉末の粒子径が小さいことから結晶粒微細化による強化と MM 処理による加工ひずみの導入による強化がバランスよく得られたためであると考えられる。

Fig. 4 に SPS 材の結晶組織を示す。MM 処理を施したものは明らかに結晶粒径が小さくなっており、このことから結晶粒微細化による強化が達成されていると考えられる。

SPS 材の相対密度は約 90~99 % と高い値を示した。このことは、わずか 180 s 間という焼結時間で、緻密化が十分に達成されたことを示唆しており、SPS 法による固化成形が有効であることを示している。

MM 粉末と SPS 材の X 線回折による測定では、Mg 以外の回折ピークは同定されなかった。このことから、MM 処理中および焼結中に Mg とステアリン酸は固相反応すること無く、ステアリン酸との反応による MgO や MgH₂ の生成が無いことから、水素脆化などは起こらないものと考えられる。

4. 結言

- (1) MM 処理時間を長くすることで粒子径は小さくなり、角が取れ、丸みを帯びた均一な粒子を得られた。
- (2) MM 処理を行うことで硬さの向上が得られた。MM 粉末においては、最大で 52.5 HV を示し、MM 処理をしていない粉末よりも 13.6 HV 向上した
- (3) SPS 法を用いて固化成形することで MM 粉末の機械的性質を維持した相対密度の高いバルク材が作製できた。これにより SPS 材は、最大で 51.4 HV を示し、AZ

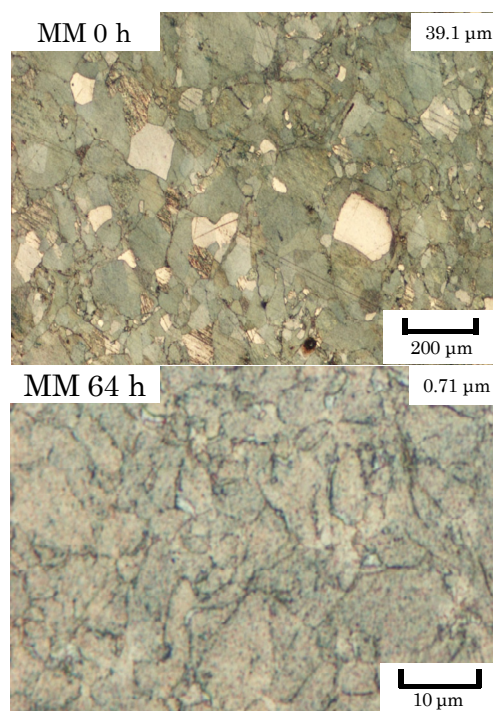


Fig. 4 Optical micrographs of pure Mg SPS materials with addition of 1.25 g; (a) 0 h and (b) MM 64 h.

31-O 材と同等の硬さが得られた。また、MM 処理をしていない粉末で作製した SPS 材よりも 16.8 HV 向上した。

- (4) PCA として用いたステアリン酸が不純物として悪影響をもたらすことなく、また、固相反応による生成物も検出されなかったことから、優れた特性やリサイクル性を有する粉末および SPS 材を作製することができた。

謝辞

本研究に熱心に協力した、久保田研究室 4 年生、伊藤禎郎君に、謝意を表します。

参考文献

- 1) 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)
- 2) Y. F. Zhang, L.Lu and S. M. Yap: J. Materials Processing Technology, 89-90 (1999) 260-265.
- 3) 金子純一：軽金属 50 (2000) 237-245
- 4) S.Hwang, C.Nishimura, P.G.McCormick: Materials Science and Engineering A 318 (2001) 22-33.