

Mg-Ti 系材料の創製

日大生産工(院) ○伊野宮 匠 日大生産工 久保田 正広

1. 緒言

近年、地球温暖化防止のため日本をはじめEU諸国やアメリカなどでカーボンニュートラルが進められている。日本における二酸化炭素(CO₂)総排出量の中で、約2割が運輸部門で占めており、運輸部門のCO₂排出量を減らすことが望まれている。これは、自動車などの構造材料の軽量化によって達成することが可能である。したがって、鉄鋼材料(比重7.8)やアルミニウム合金(比重2.7)に代わる材料として、実用的に使用されている金属の中で最も軽量のマグネシウム(比重1.7)が注目されている。しかし、マグネシウムは鉄鋼材料やアルミニウム合金に比べて機械的強度の優位性が低いことから、構造材料としての適用が限られているのが現状である。

本研究では、マグネシウムの機械的強度を改善するために、マグネシウムと同じ軽金属に分類されるチタン(比重4.5)を添加することに着目した。ここで、Mg-Tiの平衡状態図をFig. 1に示す。この図よりマグネシウムにチタンを添加しても、固溶体や化合物の形成ができないことが明らかである¹⁾。したがって、マグネシウムにチタンが分散した材料が得られると考えられる。また、マグネシウムとチタンの融点はそれぞれ923 Kと1941 Kであることから、金属を溶かして成形する溶解鑄造法での作製は融点差が大きいため不可能である。このことから、現在チタンを添加したマグネシウム合金は存在しない。

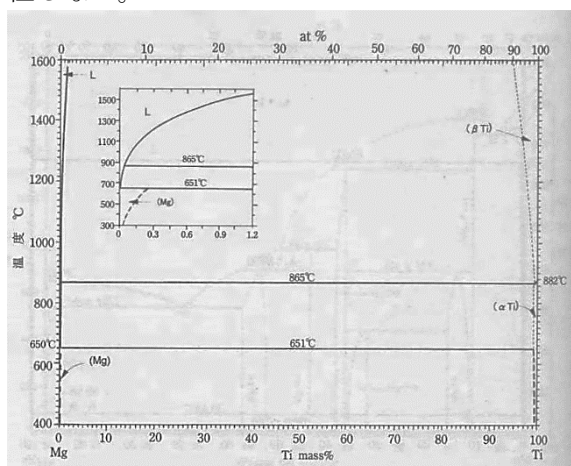


Fig. 1 Mg-Ti equilibrium phase diagram¹⁾.

本研究では、粉末冶金法でMg-Ti系材料の創製を試みた。粉末冶金法とは、金属を溶かして成形する溶解鑄造法とは違い、金属粉末を型に入れて焼結させる方法で、金属の融点や比重に依存することなく材料の作製が可能である。そのため、平衡状態図に左右されない合金設計が可能であり、添加する元素やその量の選択に大きな自由度があるプロセスとして知られている²⁾。

先行研究では、粉末冶金法の中でもメカニカルミリング(Mechanical Milling: MM)と放電プラズマ焼結(Spark Plasma Sintering: SPS)を組み合わせたMM-SPSプロセスを、マグネシウム粉末に適用した例が報告されている³⁾。メカニカルミリング(MM)は、粉末を攪拌・混合・粉砕するプロセスである。粉末と攪拌ボールを容器の中に入れ、ボールミルを用いて粉末を攪拌・混合をする。この機構により、Fig. 2に示すように結晶粒微細化、加工硬化、分散強化、固溶強化といった金属の強化機構を同時に発現することができる。なお、MMは1種類の粉末を使用するときはその名前で呼ばれ、2種類以上の粉末を添加し処理する場合はメカニカルアロイング(Mechanical alloying: MA)と呼ばれる。放電プラズマ焼結(SPS)は、MM(MA)した粉末を低温かつ短時間で固化成形できる方法である。Fig. 3にSPSで使用する黒鉛型および粉末の配置図および断面図を示す。MM(MA)した粉末を黒鉛型に装入し上下パンチではさみ、電流および電圧を粉末に直接加えることで粉末間に放電現象を起こさせ、発生するジュール熱と、さらに上下のパンチによる加圧によってバルク(SPS)材を作製する方法である²⁾。

本研究では、MAとSPSを組み合わせたMA-SPSプロセスによりマグネシウムにチタンを複合化し、得られた粉末をSPSで固化成形し、マグネシウムの新たな材料の創製を試みた。すなわち、MA-SPSプロセスでMg-Ti系材料の創製およびその特性について調べることを目的とした。

Fabrication of Mg-Ti materials

Takumi INOMIYA and Masahiro KUBOTA

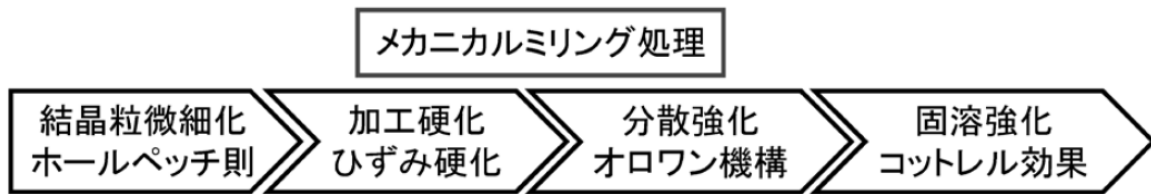


Fig. 2 Strengthening mechanism of light metals powders by MM²⁾.

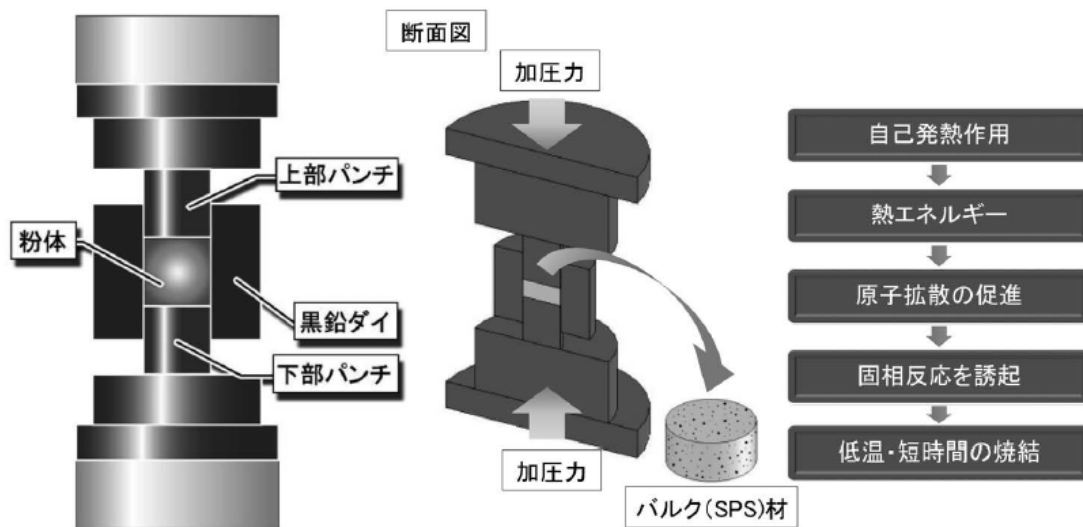


Fig. 3 Graphite die and powder placement for SPS²⁾.

2. 実験方法

2.1 供試材の作製

純マグネシウム粉末 (純度99.91 %) および純チタン粉末 (純度99.5 %) を使用した。純マグネシウムに対して、純チタンを10 mass%, 20 mass%, 30 mass% 添加し、各組成の総量が10.0 g になるように精密天秤を用いて秤量した。さらにMA処理時の潤滑助剤(Process Control Agent : PCA)としてステアリン酸 ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$) を0.25 g 添加し、これらの粉末と工具鋼製ボール70個(70 g)を工具鋼製容器に装入した。その際、グローブボックス中で容器内をArガス雰囲気とした。MA処理には振動型ボールミルを用い、MA処理時間は4 h または8 h 実施した。SPS装置を使用し、MA処理から得られた各粉末4 g を黒鉛型(50×20×40 mm)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、黒鉛パンチで上下から圧力を加えて、SPS材を作製した。焼結温度は723 K, 773 K, 823 Kの3条件で行い、加圧力45 MPa, 焼結保持時間は3 min.とした。離型剤はカーボンペーパーを使用した。

2.2 材料特性の評価

SPS 材の硬さは、エメリー紙で SPS 材の加圧面を研磨後、マイクロビッカース硬さ試験機 (荷重 1 kg, 保持時間 20 s) で 15 ポイント測定し、その最大最小の 2 点を除いた 13 個のデータから平均値を求めた。SPS 材の化合物を同定するために X 線回折装置を用いた。回折条件は、管球 $\text{CuK}\alpha$ 線、管電流 40 mA, 管電圧 40 kV, 回折速度 $1.66 \times 10^{-2} \text{ }^\circ / \text{s}$, 回折角度 2θ が $20 \sim 80^\circ$ の範囲で行った。

3. 実験結果および考察

Fig. 4にMA 4 h一定としTiの添加量を10, 20, 30 mass%と変化させて得られた粉末を異なる焼結温度で固化成形して得られたSPS材の硬さを示す。焼結温度723 Kの時、Pure Mgの硬さは42 HVを示した。また、Tiを添加させてもPure Mgと同等の値を示した。焼結温度773 Kの時、Pure Mgが最も高い71 HVを示し、Mg-10 mass% TiおよびMg-20 mass% Tiでは、硬さは68 HVを示した。Mg-30 mass% Tiでは、硬さは61 HVを示しPure Mgより10 HV減少した。焼結温度823 Kの時、Pure Mgの硬さは55 HVを示した。Mg-10 mass% TiおよびMg-20 mass% Tiでは、硬さはそれぞれ65 HVおよび66 HVを示し、Pure Mgと比べて10 HV以上上昇した。Mg-30 mass% Tiでは硬さは61 HVを示した。焼結温度を上げることで、硬さは上昇したが、チタンの添加量に応じた硬さの上昇は認められなかった。

Fig. 5にMA 8 h一定としTiの添加量を10, 20, 30 mass%と変化させて得られた粉末を異なる焼結温度で固化成形して得られたSPS材の硬さを示す。焼結温度723 Kの時、Pure MgとMg-10 mass% Tiはほぼ同等の硬さを示し、それぞれ45 HVと46 HVであった。一方、Mg-20 mass% Tiは36 HVを示し、Pure Mgの硬さよりも9 HV減少した。Mg-30 mass% Tiは40 HVを示し、Pure MgやMg-10 mass% Tiよりも低い値であった。焼結温度773 Kの時、Mg-10 mass% Tiでは70 HVを示しPure Mgよりも硬さは31 HV上昇した。Mg-20 mass% TiおよびMg-30 mass% Tiでは、51 HVおよび52 HVを示し、Pure Mgの硬さと比べて約10 HV以上上昇した。焼結温度823 Kの時、Mg-10 mass% Tiでは76 HVを示しPure Mgより硬さは46 HV上昇した。この条件は、本研究で作製したSPS材の中で最も高い硬さであった。Mg-20 mass% TiおよびMg-30 mass% Tiの硬さ67 HVおよび50 HVを示し、Tiの添加量が増えるにつれて、硬さは減少する傾向を示した。ここで、各焼結温度で最も高い硬さを示したのはMg-10 mass% Tiの時であった。

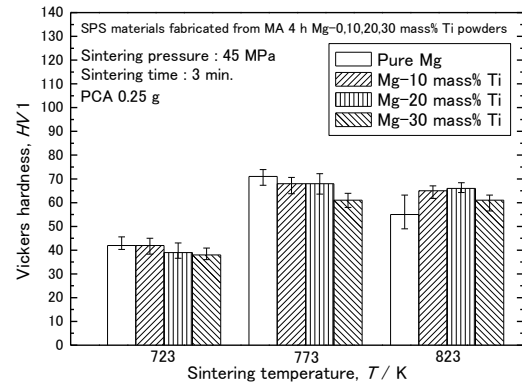


Fig. 4 Vickers hardness of Mg-xTi (x=0, 10, 20, 30 mass%) SPS materials fabricated from MAed 4 h powders with different sintering temperatures.

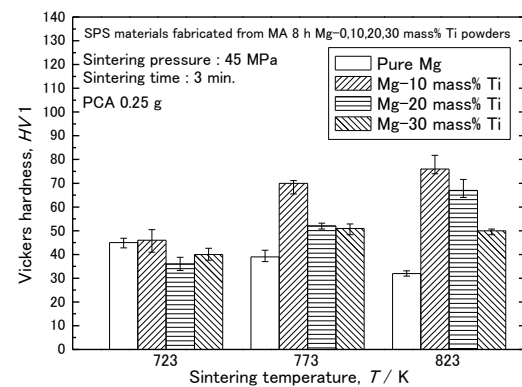


Fig. 5 Vickers hardness of Mg-xTi (x=0, 10, 20, 30 mass%) SPS materials fabricated from MAed 8 h powders with different sintering temperatures.

Fig. 6に、MA 4 h一定としTiの添加量を10, 20, 30 mass%と変化させて得られた粉末を焼結温度723 Kで作製したSPS材のX線回折パターンを示す。Mg-10 mass% Tiでは、Mgの回折線以外にTiH₂およびCと同定され、Tiは同定されなかった。一方で、Mg-20 mass% TiおよびMg-30 mass% Tiでは、MgおよびTiと同定され、さらにTiH₂およびCと同定された。

本研究で作製したSPS材のX線回折によって同定された構成相をTable 1に示す。Mg-10 mass% Tiでは、MA処理時間に関係なくTiの回折線は認められずTiH₂が認められた。これは、すべてのTiがPCAのステアリン酸に含まれる水素と焼結中に固相反応を誘起し生成されたと考えられる。一方、Mg-20, 30 mass% Tiでは、MA処理時間に関係なくTiの回折線も認められた。この結果は、ステアリン酸を構成している水素がTiと固相反応

する際、十分な量の水素がないため、未反応のTiが同定されたことを示唆している。また同定されたCは、離型剤として使用したカーボンペーパーがSPS後の表面に付着しており、はがさずに研磨したため表面に練りこまれ、X線回折時に認められたと考えられる。

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，(2000)，86.
- 2) 久保田正広：軽金属，67 (2017)，243-248.
- 3) 久保田正広，萩野敏基：軽金属，69 (2019)，242-248.

4. 結言

本研究では、MA-SPS プロセスを用いて、マグネシウムにチタンを添加した材料の創製を行いその特性を評価した。その結果、マグネシウムにチタンを添加しても、チタンの添加量に比例した硬さの上昇は認められなかった。Mg-10 mass% Ti, MA 8 h, 焼結温度 823 K の時、最も高い 76 HV を示した。また、固相反応によって TiH₂ の生成が認められた。

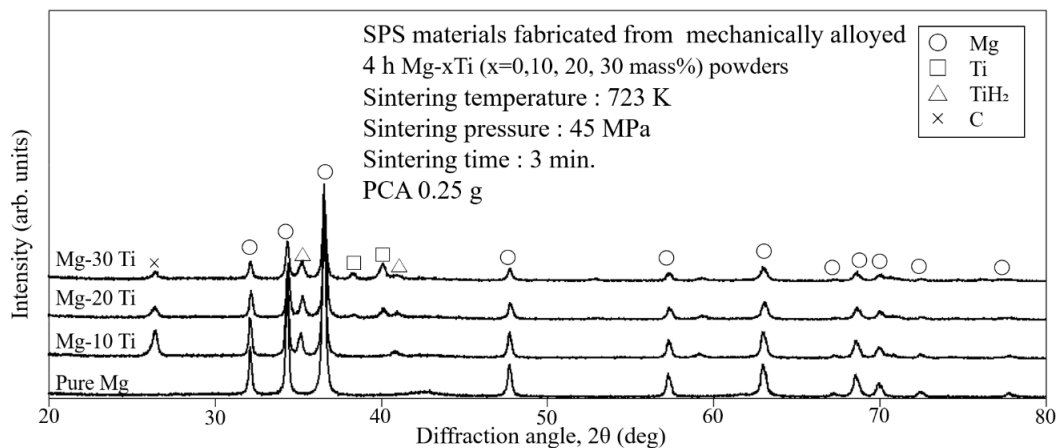


Fig. 6 X-ray diffraction patterns of SPS materials fabricated from mechanically alloyed 4 h Mg-xTi (x=0, 10, 20, 30 mass%) powders with addition of PCA 0.25 g at sintering temperature 723 K.

Table 1 Comparison of constituent phases in Mg-x Ti (x=10, 20, 30) SPS materials fabricated from different mechanical alloying time at different sintering temperatures.

		Sintering temperature (K)		
		723	773	823
MAed time (h)	Composition			
	Mg-10Ti	Mg, TiH ₂ , C	Mg, TiH ₂ , C	Mg, TiH ₂ , C
	Mg-20Ti	Mg, Ti, TiH ₂ , C	Mg, Ti, TiH ₂ , C	Mg, Ti, TiH ₂ , C
4	Mg-30Ti	Mg, Ti, TiH ₂ , C	Mg, Ti, TiH ₂ , C	Mg, Ti, TiH ₂ , C
	Mg-10Ti	Mg, TiH ₂	Mg, TiH ₂ , C	Mg, TiH ₂ , C
	Mg-20Ti	Mg, Ti, TiH ₂	Mg, Ti, TiH ₂ , C	Mg, Ti, TiH ₂ , C
8	Mg-30Ti	Mg, Ti, TiH ₂ , C	Mg, Ti, TiH ₂ , C	Mg, Ti, TiH ₂ , C