

MA-SPS プロセスによる Mg 合金の創製

日大生産工(学部) ○田中 拓海 日大生産工 久保田 正広

1. 緒言

現在, 地球温暖化対策としてCO₂排出量の削減が推進されている。2017年のCO₂排出量は, 日本全体で11億9,000万トン, その内運輸部門が全体の17.9%を占めており, 2億1,300万トンのCO₂を排出している。環境省は, この運輸部門のCO₂排出量を2030年までに1億6,300万トンにまで削減することを目標としている¹⁾。したがって, 輸送機械の軽量化による輸送中のCO₂排出量の削減が必要であると考えた。輸送機械はエンジンから得たエネルギーを駆動力としているため, 重いものを動かすためには多くのエネルギーが必要となり, その分排出されるCO₂も多くなる。したがって, 輸送機械全体の質量を低くし, 必要なエネルギーを低く抑え, CO₂排出量を減らすことはできないかと考え, 輸送機械のボディにあたる部品を軽量のMgに置換することを目的として, 本研究を行った。Mgは実用金属中最も軽量ではあるが, 機械的強度が低いことや耐食性が低いために, 構造材料としてのMg合金の適用範囲は狭い。

既存のMg合金作製技術に溶解鋳造法がある。溶解鋳造法で作製されたMg合金は, 平衡状態図に基づく制約から, 添加元素の種類が限定され, 塑性加工により形状を付与させるプロセス, 熱処理や調質による組織制御を施しても機械的性質など強度の向上や新たな機能性を付与させるには限界がある²⁾。一方で, 粉末冶金法では, 粉末を出発原料としており, 添加元素の種類や添加量の制限がなく溶解鋳造法で作製されるような既存の合金以外の材料が作製可能である。

本研究では, 機械的性質を改善し, 耐食性を有したMg合金の作製を目標とした。この合金作製プロセスとして粉末冶金法の一つであるMA-SPSプロセスを行った。MA-SPSプロセスとは, MA(Mechanical Alloying: メカニカルアロイイング)法とSPS(Spark Plasma Sintering: 放電プラズマ焼結)法の二つを組み合わせたプロセスである。先ずMA法とは, 異種材料同士の粉末を機械的に攪拌・混合するプロセスであり, 供試粉末と工具鋼製ボールとの衝突によるひずみの導入, 供試粉末の微細化および組織の均一化を可能とし, 固相状態での反応を誘起することで化合物を生成させる分

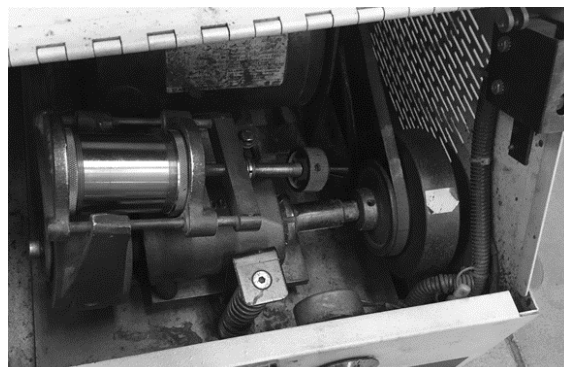


Fig. 1-1 Vibratory ball mill.

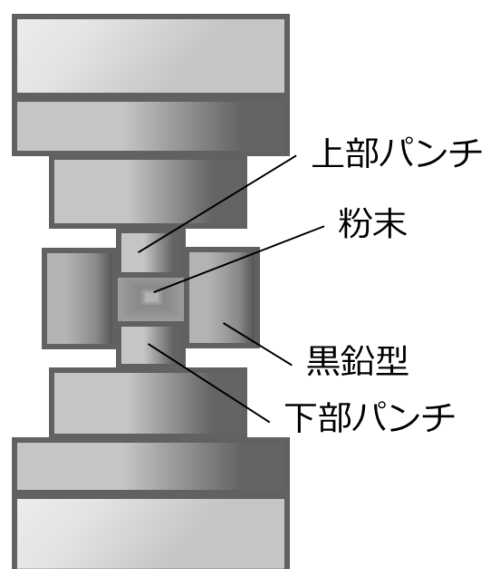


Fig. 1-2 Layout drawing of SPS machine.

散強化によって粉末の機械的性質を向上させることができるプロセスである。MA法で使用した振動型ボールミルの外観をFig. 1-1に示す。次にSPS法とは, MA処理後の粉末を固化成形するプロセスで, 粉末を装入した黒鉛型を加圧しながら, 電流, 電圧をかけることで発生する火花放電により粉末の融点以下での焼結を可能としているプロセスである。SPS法では, 粉末の内部からの自己発熱作用を利用し, 従来のホットプレス法や熱間静水圧法よりも低温域かつ短時間での焼結を可能としている²⁾。Fig. 1-2にSPS法で使用するパンチおよび黒鉛型の配置図を示す。

本研究ではMA-SPSプロセスによってMg合金を作製した。Mgの機械的性質の改善のためにMgに添加する元素としてAlを選択した。こ

れは、MgとAlは金属間化合物である $Mg_{17}Al_{12}$ を形成することが一般的に知られており³⁾、硬い性質を持つ金属間化合物をMg合金内に分散させることができれば、母材であるMgの機械的性質を改善させることができると考えたためである。しかし、粉末冶金法で作製されたMg-Al系合金で $Mg_{17}Al_{12}$ が生成されるかは不明である。本研究では、Alの添加量の変化による機械的性質への影響やMA-SPSプロセスによって $Mg_{17}Al_{12}$ の生成が可能なのか調査した。

2. 実験方法

2.1 粉末作製

供試材は、純マグネシウム粉末(純度99.9%)に10, 20, 30 mass%の純アルミニウム粉末(純度99.7%)を添加し、工具鋼製容器内に工具鋼製ボール70個、潤滑剤としてステアリン酸($CH_3(CH_2)_{16}COOH$)を0.25 g、供試粉末を10 gとしてアルゴンガス雰囲気中で封入し、振動型ボールミルでMMおよびMA処理時間を2, 4, 6時間として実施した。

2.2 固化成形

MMおよびMA処理を施した粉末を固化成形するためにSPS装置(住友石炭工業株式会社, SPS-1050)を用いて $\phi 20 \times 6\text{mm}$ のバルク材を作製した。SPS焼結条件は、焼結温度673K、焼結保持時間10min、加圧力49MPaとして10Paの真空中でMMおよびMA処理によって作製した粉末に対して同様の条件で焼結を実施した。

2.2 ビッカース硬さ試験

作製したバルク材に対して機械的性質を調査するためにマイクロビッカース硬度計を用いて硬さ試験を実施した。試験荷重を1kgf、荷重保持時間を15sとして硬さを10点測定し、それらの最大値と最小値を除いた8点の硬さを平均することで、そのバルク材の硬さとした。

2.4 X線回折

作製したバルク材に対してその構成相を同定するためにX線回折装置(RIGAKU, RINT2100)を用いて、X線回折を実施した。この測定は、管電流40mA、管電圧40kVでCuK α 線を用いて回折角度 $2\theta = 20^\circ \sim 80^\circ$ および回折速度 $1.66 \times 10^{-2} / \text{s}$ の条件で実施した。

3. 実験結果および考察

まずMM-SPSプロセスで作製したPure Mgのバルク材の硬さをFig. 3-1に示す。MM処理時間を2, 4, 6時間として作製したPure Mg

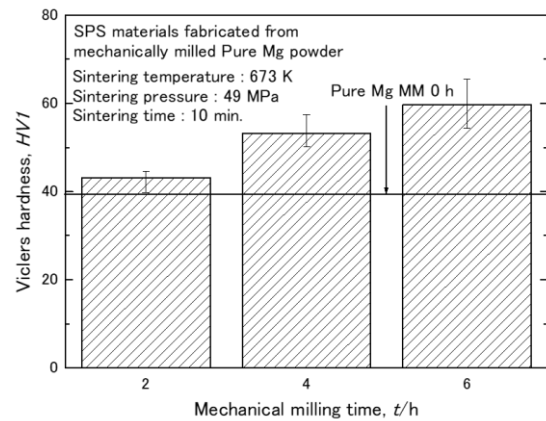


Fig. 3-1 Vickers hardness of SPS materials fabricated from mechanically milled Pure Mg powder.

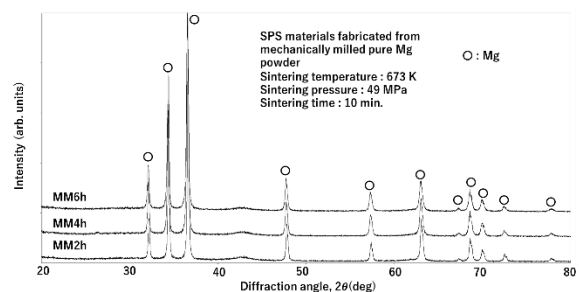


Fig. 3-2 X-ray diffraction patterns of SPS materials fabricated from mechanically milled Pure Mg powder.

粉末を Fig. 3-1 に示した焼結条件で得たバルク材では、すべての MM 処理時間で基準とした MM 処理を施していない Pure Mg 粉末を Fig. 3-1 に示した焼結条件で作製したバルク材よりも高い硬さを示した。また、MM 処理 2 時間から 4 時間にかけて 10.1HV 硬さが増加し、MM 処理 4 時間から 6 時間にかけて硬さが 6.5HV 硬さが増加したように MM 処理時間の増加に伴う硬さの増加が認められた。この硬さの増加の要因は、MM 処理中に導入されたひずみはSPS焼結中に回復されてしまうが、MM 処理時間の増加に伴って焼結後に残留するひずみが増加したことが考えられる。

次にこれらの Pure Mg のバルク材の X 線回折結果を Fig. 3-2 に示す。Fig. 3-2 に示したように、MM 処理時間を 2, 4, 6 時間として作製した Pure Mg 粉末を Fig. 3-1 に示した焼結条件で得たバルク材では、Mg のみの回折ピークが得られた。

Fig. 3-3 に MA-SPS プロセスで作製した Mg-10, 20, 30mass%Al の硬さを示す. Fig. 3-3 に示したバルク材は, Mg に Al を 10, 20, 30mass%それぞれ添加し, MA 処理時間を 2, 4, 6 時間として作製した Mg-Al 系粉末を焼結温度 673 K, 焼結保持時間 10 min, 加圧力 49 MPa の焼結条件で得た. Fig. 3-3 に示したように, MM 処理を施していない Pure Mg 粉末を Fig. 3-3 に示した焼結条件で得たバルク材の硬さよりも高い硬さを示し, MA 処理時間の増加や Al の添加量の増加に伴い硬さが増加した. これは, MA 処理時間の増加に伴い, 導入されたひずみが増加し, ブロード化が促進されたことや, 後に示す Mg と Al の化合物である $Mg_{17}Al_{12}$ による分散強化による影響であると考えられる. 次に, 金属間化合物の影響を調査するために, Fig. 3-3 に示したバルク材の X 線回折結果を後に示す.

Fig. 3-4 は, Mg に 10 mass%の Al を添加し, MA 処理時間を 2, 4, 6 時間として作製した Mg-10Al 粉末を Fig. 3-3 に示した焼結条件で得たバルク材の X 線回折結果である. Fig. 3-4 に示したように Mg と添加した Al との化合物である $Mg_{17}Al_{12}$ や Mg とステアリン酸由来の H や O との化合物である MgH_2 および MgO が同定された. したがって, これらの化合物が分散されたことによる分散強化が作用したことが認められた.

Fig. 3-5 は, Mg に 20 mass%の Al を添加し, MA 処理時間を 2, 4, 6 時間として作製した Mg-20Al 粉末を Fig. 3-3 に示した焼結条件で得たバルク材の X 線回折結果である. Fig. 3-5 に示したように Mg と添加した Al との化合物である $Mg_{17}Al_{12}$ や Mg とステアリン酸由来の H との化合物である MgH_2 が同定された. また, Fig. 3-4 と比較すると, Al の添加量を 10 mass% から 20 mass% に変更したことで, $Mg_{17}Al_{12}$ の回折ピーク数が増加したことが確認できる. したがって, Al の添加量を増加させることで, $Mg_{17}Al_{12}$ による分散強化を促進することができることが判明した. ここで, Fig. 3-3 の結果では, Al の添加量を 10 mass% から 20 mass% に増加させたときにそれぞれの MA 処理時間で硬さが増加したのは, ピーク数が増加した $Mg_{17}Al_{12}$ による分散強化の影響である.

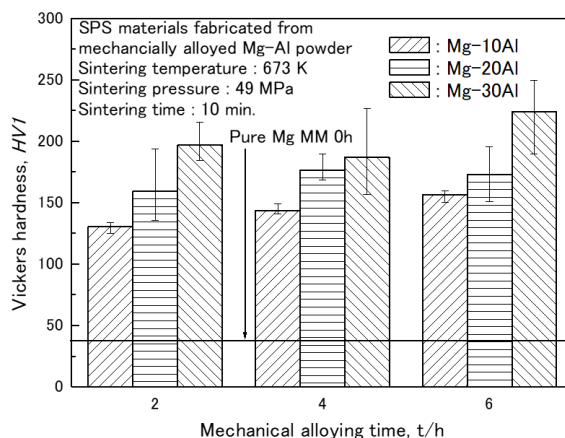


Fig. 3-3 Vickers hardness of SPS materials fabricated from mechanically alloyed Mg-Al powder.

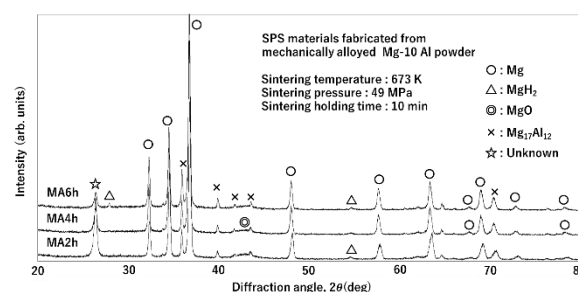


Fig. 3-4 X-ray diffraction patterns of SPS materials fabricated from mechanically alloyed Mg-10Al powder.

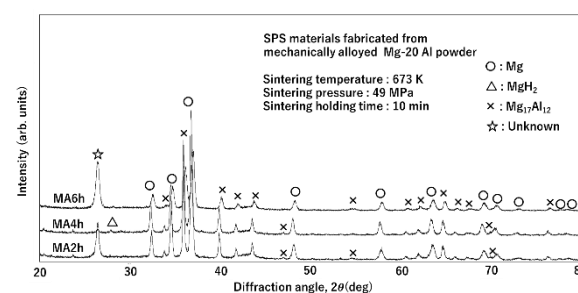


Fig. 3-5 X-ray diffraction patterns of SPS materials fabricated from mechanically alloyed Mg-20Al powder.

Fig. 3-6は、Mgに30 mass%のAlを添加し、MA処理時間を2, 4, 6時間として作製したMg-30Al粉末をFig. 3-3に示した焼結条件で得たバルク材のX線回折結果である。Fig. 3-6に示したようにMgと添加したAlとの化合物であるMg₁₇Al₁₂やMgとステアリン酸由来のHとの化合物であるMgH₂が同定されたほか、添加したAlが化合物をつくらずに単体で同定された。また、Fig. 3-6ではMg₁₇Al₁₂の回折ピークが最大の相対強度を示した。そのため、Fig. 3-5のときよりも多くのMg₁₇Al₁₂が生成されたため、Alの添加量を20mass%から30mass%に増加させることで、さらに多くのMg₁₇Al₁₂生成させることができた。ここでFig. 3-3を確認すると、Alの添加量を20 mass%から30 mass%へ増加させたとき、すべてのMA処理時間で硬さが増加した。これは、Alの添加量を10 mass%から20 mass%へ増加させたときと同様にMg₁₇Al₁₂の増加による分散強化の促進が要因として考えられる。今後の研究では、作製したMg合金に対して腐食試験を行い、金属間化合物が及ぼす腐食特性への影響を調査する。

4. 結言

Mgの高強度化を目的として、MA-SPSプロセスによってPure Mgおよび10, 20, 30 mass%のAlを添加したMg-Al合金を作製し、それらの硬さを測定し、X線回折を行うことで、以下の知見を得た。

- 1) Pure Mg粉末に対してMM処理を行い、SPS焼結によって得たバルク材の硬さは、MM処理を施さずに焼結させて得たバルク材よりも高い硬さを示し、MM-SPSプロセスによって合金化せずに硬さを向上させることが可能である。
- 2) MA-SPSプロセスによってMgにAlを添加して作製したバルク材は、合金化させていないPure Mgよりも機械的性質が改善された。
- 3) MA-SPSプロセスによってMg₁₇Al₁₂の生成が可能である。
- 4) MA-SPSプロセスによってAlの添加量を変化させて得たMg-Al合金の硬さ試験の結果、金属間化合物であるMg₁₇Al₁₂が硬さの値に大きな影響を及ぼすことが示された。

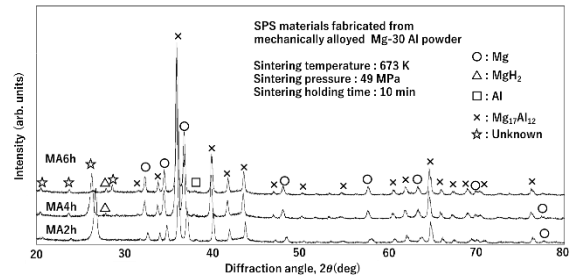


Fig. 3-6 X-ray diffraction patterns of SPS materials fabricated from mechanically alloyed Mg-30Al powder.

参考文献

- 1) 環境省, 地球温暖化対策(物流分野, 建設車両分野), (2018), <https://www.gyokaku.go.jp/review/aki/r01tokyo/img/s10.pdf>, (参照, 2021-10-05)
- 2) 久保田正広, 荻野敏基, MM-SPS プロセスで作製した純マグネシウムの特性, 軽金属第 69 巻第 4 号, (2019), pp. 242-248
- 3) 小島陽, マグネシウムの材料特性, 表面技術第 44 巻第 11 号, (2011), pp.866-873