

粉末冶金法によるマグネシウム合金の作製

日大生産工(学部) ○三枝正和 日大生産工 久保田正広

1. 緒言

近年、自動車や輸送機器の省エネルギーや二酸化炭素の排出量の低減といった技術革新が世界の喫緊の課題となってきている。この課題を解決するためには自動車や輸送機器の軽量化が必須であり、現状の輸送機器の基幹材料である鉄鋼 ($\text{Fe}: 7.87\text{g}/\text{cm}^3$) やアルミニウム ($\text{Al}: 2.70\text{g}/\text{cm}^3$) をより軽量な材料に代替することが直接的な解法になると考えられる。この状況下で新たに注目されている材料がマグネシウム合金である。マグネシウム合金は工業的に使用されている金属の中では最も軽い金属 ($\text{Mg}: 1.74\text{g}/\text{cm}^3$) であり、マグネシウムに他の金属を少量添加するだけで硬度、強度、耐食性、耐熱性など合金としての性質を大きく変化させることができる。その中でも Mg に Al を 9%、Zn を 1% 含む AZ91 系は機械的性質や铸造性などバランスの取れた代表的なマグネシウム合金として知られており、ダイカスト合金として最も多く使用されている。特に AZ91D 合金は、高純度耐食性合金として自動車、携帯電子機器の筐体、スポーツ用品など多岐に渡って使用されている¹⁾。しかしダイカストなどの溶解铸造法では、熔融・凝固過程に起因する流動性、耐熱間割れ性および耐焼付き性などの铸造性が問題となっている。一方で粉末冶金法では、金属を溶解することなく粉末のまま合金化して焼結することで、平衡状態図に制約されない自由な合金設計が可能である。これによって溶解铸造法では作製が困難であった合金や本来示さない特性を付与した合金の開発が期待でき、粉末冶金法によって高強度な Mg 合金が得られることも報告されている²⁾。

粉末冶金法による材料作製の主な流れは、粉末の配合および混合、成形工程、焼結工程の3つである (Fig. 1)。それぞれの工程にはいくつもの異なる手法が存在し、複数の工程を同時に行うことが可能な特殊なプロセスが開発されてきた。本研究では、粉末作製および配合・混合のプロセスをメカニカルミリング (Mechanical Milling: 以下 MM) またはメカニカルアロイング (Mechanical Alloying: 以下

MA) で行い、加圧成形および焼結工程を放電プラズマ焼結 (Spark Plasma Sintering: 以下 SPS) で行う。ここで MM とは、単一金属粉末を容器内で攪拌・混合をしながら金属粉末に変形、接合、粉碎の過程を繰り返し与えることで粉末に塑性ひずみを導入し、粉末の微細化および組織の均一化を達成できる手法のことである。一方で MA は、二元素以上の金属粉末で MM と同様な機械的性質の向上に加え、固相状態で合金化を達成できる手法のことである。SPS は、圧粉体粒子間隙に電気エネルギーを投入し、そこから瞬時に発生する放電プラズマの高エネルギーとジュール熱を熱拡散・電界拡散などへ効果的に応用することで低温且つ短時間で焼結をすることができるプロセスである。以上を組み合わせ合わせた MA-SPS プロセスは、ひずみの導入による加工硬化、粉碎による結晶子の微細化、添加された元素による固溶強化、化合物の分散による分散強化などの効果を同時に付与でき、効率的に特性を高めることが可能なプロセスである。

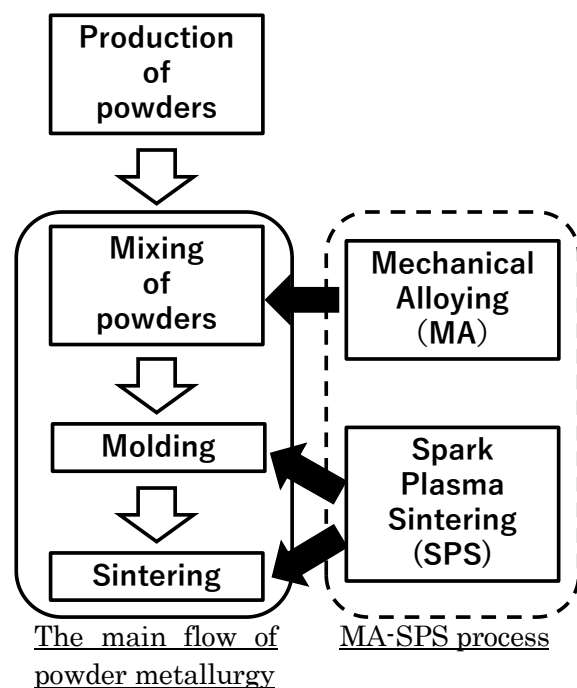


Fig.1 Relation between main flow of powder metallurgy and MA-SPS process.

本研究では、純マグネシウム(Mg)粉末に純アルミニウム(Al)粉末と純亜鉛(Zn)粉末を添加してMA処理を行い、SPSによってAZ91バルク材の作製を試みた。この時AZ91の特性と比較する目的で、MM-SPSプロセスによって純Mgのバルク材も作製した。作製したバルク材の硬さを測定し、粉末とバルク材を構成する化合物を同定する目的でX線回折を行った。

2. 実験方法

原料粉末は純Mg粉末、純Al粉末および純Zn粉末を用いた。Table 1に配合組織および各粉末の量を示す。またTable 2にMMとMAの処理条件を示す。純Mgの作製では、電子天秤を用いて純Mg粉末を10g計量し、工具鋼製容器内に工具鋼製ボール70個(1個/1g)と潤滑剤のステアリン酸0.25gを純Mg粉末と共に装入した。充填の際はグローブボックスを用い、大気中の酸素と燃焼が起きないようにAr雰囲気で行った。この後振動型ボールミルに工具鋼製容器を取り付け、MM処理時間を2h、4h、8hと変化させてMM粉末を作製した。AZ91の作製では、電子天秤を用いてMg粉末に対してAlが9mass%、Znが1mass%になるように合計10g計量し、これらの粉末と工具鋼製容器内に工具鋼製ボール70個(1個/1g)と潤滑剤のステアリン酸0.25gを装入した。この後振動型ボールミルに工具鋼製容器を取り付け、MA処理時間を2h、4h、8hとして変化させてMA粉末を作製した。

Table 1 Composition of Pure Mg and AZ91 (g)

	Mg	Al	Zn	合計
純Mg	10	—	—	10
AZ91	9	0.9	0.1	10

Table 2 Condition of MM and MA process

Balls	—	70		
powder	g	10		
Mortar speed	rpm	1425		
Milling time	h	2	4	8

次にSPS装置を用いて、MMおよびMAした粉末をそれぞれ固化成形しバルク材を作製した。Fig.2にSPS装置のチャンバー内の様子を示す。またTable 3にSPS焼結条件を示す。使用したSPS装置はSPS焼結機本体、油圧装置、真空排出装置、計測器から成る。作製したMM

およびMA粉末5gを直径20mm×高さ40mmの黒鉛型に装入し、SPS装置チャンバー内の真空度を10Pa程度に保ちながら、黒鉛パンチで圧力を加えて、厚さ約5mm程度のバルク(SPS)材を作製した。このときのSPS焼結条件は、昇温速度1.67K/s、加圧力50MPa、焼結温度623K、保持時間3minである。またSPS焼結を行う際、離型剤としてカーボンペーパーを使用した。

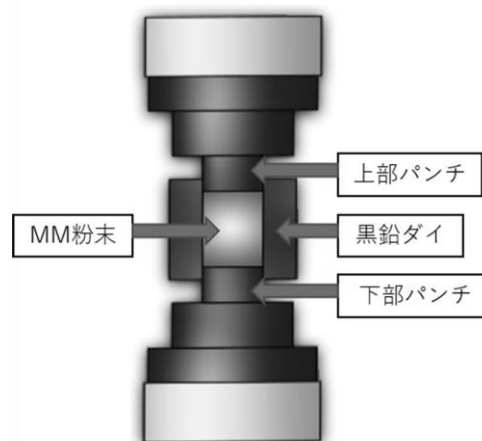


Fig.2 Inside the chamber of SPS apparatus

Table 3 Condition of SPS

Pressure	MPa	50
Temp	K	623
Holding	min	3

作製したSPS材の硬さを調べるために、マイクロビッカース硬さ試験機を用いた。加圧面を研磨紙(#150~#2000)で研磨した後、研磨面を測定面とし、マイクロビッカース硬さ試験機(荷重1kg、保持時間15s)を用いて測定した。測定点は10点とし、その最大値と最小値を除いた8点のデータから平均値を求め、これを硬さとした。

作製したSPS材を構成する化合物を同定する目的で、X線回折を行った。X線回折装置内部は、X線発生部、サンプルステージ、受光部からなる。またX線発生には、対極陰として銅(Cu)が用いられている。SPS材の測定は、SPS材の表面を研磨した状態で試料ホルダーに固定して回折を行った後、JCPDSカードに記載されている対照表を使って同定を行った。このときの回折条件は管電流40mA、管電圧40kVとし、CuK α 線($\lambda=0.154056\text{nm}$)を用いて回折速度 $1.66 \times 10^{-2} \text{deg/s}$ および回折角度 $2\theta=20 \sim 80^\circ$ の範囲で行った。

3. 実験結果

3.1 純MgとAZ91バルク材の硬さ

Fig.3に純MgのMM処理時間に対するバルク材の硬さとAZ91のMA処理時間に対するバルク材の硬さを示す. 純Mgバルク材の硬さは, MM2hのときに39.7HV, MM4hのとき33.6HV, MM8hのとき39.5HVを示し, MM4hのとき, MM0hのときの純Mg粉末の硬さ(35.9HV)よりもさらに硬さが小さくなった. 一方でAZ91バルク材の硬さは, MA2hのとき82.8HV, MA4hのとき129.1HV, MA8hのとき162.7HVを示し, MA8hのとき, MM0hのときの純Mg粉末の硬さと比較すると約4.5倍も高くなることが認められた. 以上の結果より, 純Mgバルク材ではMM処理時間に対する硬さに顕著な変化が認められなかったのに対して, AZ91バルク材ではMA処理時間を長くすると硬さは著しく増加する傾向が認められ, 溶解鋳造法で作製されたAZ91Dの硬さ(約65HV)³⁾よりも約2.5倍高い値を示した.

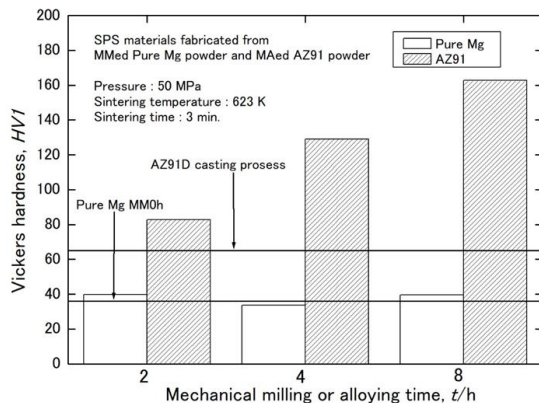


Fig.3 Vickers hardness of SPS materials fabricated from MMed Pure Mg powder by different MM time and AZ91 powder by different MA time at sintering temperature 623K, sintering time of 3 min.

3.2 純MgとAZ91バルク材のX線回折結果

Fig.4にMM処理時間に対する純Mgバルク材のX線回折パターン, Fig.5にMA処理時間に対するAZ91バルク材のX線回折パターンをそれぞれ示す. Fig.4より, すべてのMM処理時間に対してMgが同定され, MM2hの場合にのみMgH₂が同定された. このMgH₂はMgがステアリン酸と反応して生成されたと推測される. 一方でFig.5より, すべてのMA処理時間に対してMgとAl₁₂Mg₁₇が同定され, MA2hのときに

Al, MA2hとMA4hのときにMgH₂が同定された. このときすべてのMA処理時間に対してZnの回折ピークは認められなかった. またMA処理時間を長くするとAl₁₂Mg₁₇の回折強度も大きくなることが認められた. 以上の結果より, 純Mgバルク材の場合ではMM処理時間に対するX線回折パターンに顕著な変化は認められなかったのに対して, AZ91バルク材の場合ではMA4hでAlの回折ピークは消失し, MA処理時間を長くするとAl₁₂Mg₁₇の生成量が増加したことが明らかとなった.

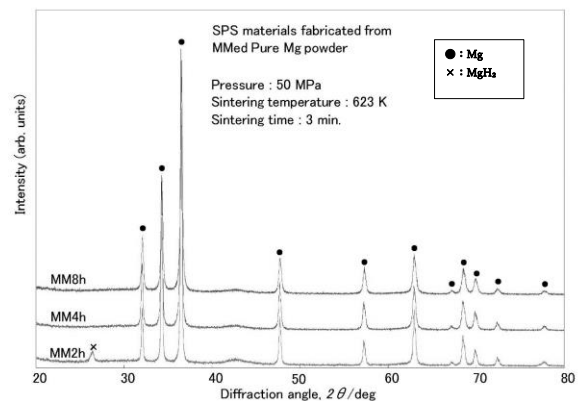


Fig.4 X-ray diffraction patterns of SPS materials fabricated MMed Pure Mg powder by different MM time at sintering temperature of 623K, sintering time of 3 min.

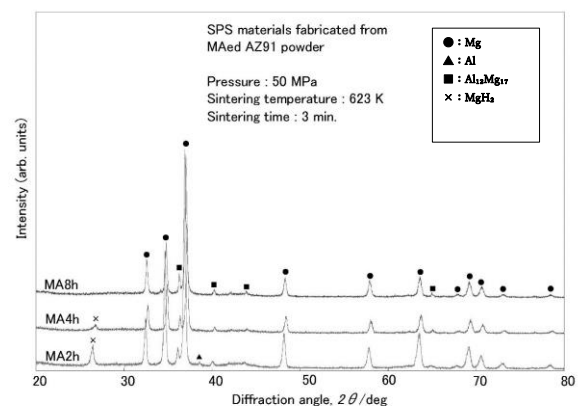


Fig.5 X-ray diffraction patterns of SPS materials fabricated MAed AZ91 powder by different MA time at sintering temperature of 623K, sintering time of 3 min.

4. 考察

Fig.3に示したMM処理時間に対する純Mgバルク材の硬さの結果より、純Mgバルク材の硬さがMM処理時間に対する硬さに顕著な変化が認められなかったのは、純Mg粉末をSPS焼結する際にMM処理中に導入されたひずみが動的回復と動的再結晶したためだと考えられる。動的回復については、SPS焼結をする際にMMされた粉末が623Kまで加熱されるため、この間にMM処理中に導入された転位の再配列が起こり、内部ひずみが解放されたためだと考えられる。また動的再結晶が始まる温度は、純Mgが373K~398K、AZ91が673Kであると知られている³⁾⁴⁾。したがってSPS焼結温度623KはPure Mgの動的再結晶温度よりも高いため、SPS焼結中にPure Mgの動的再結晶が始まり、加熱保持中に結晶粒が成長したためMM4hにおける純Mgバルク材の硬さがMM0hにおける純Mg粉末の硬さより低くなったと考えられる。

一方でFig.3に示したAZ91バルク材の硬さの結果より、MA処理時間を長くするとAZ91バルク材の硬さも高くなった要因は、MA処理によって過飽和に固溶したAlがSPS焼結中に $Al_{12}Mg_{17}$ として析出され、これが転位の移動を妨げたためであると推測される。またAZ91バルク材の硬さが高くなったのは、SPS焼結によって粉末粒子同士が拡散によって結合して、圧粉体間隙が緻密化されたことも要因の1つだと考えられる。

5. 結言

(1) 純Mgバルク材の硬さは、MM処理時間に対して顕著な変化が認められず、MM4hにおけるバルク材の硬さはMM0hにおける純Mg粉末の硬さよりも低い値を示した。

(2) AZ91バルク材の硬さはMA処理時間を長くすると高くなることが認められ、MM8hにおける硬さはMM0hにおける純Mg粉末の硬さより約4.5倍高い値を示した。

参考文献

- 1) 一般社団法人 日本マグネシウム協会, マグネシウムの基礎知識: 規格, <http://magnesium.or.jp/property/standard/>, (2021/10/01)
- 2) 岩岡拓, 中村満, メカニカルアロイング法によるMg-Al-Zn系焼結合金の作製と機械的性質, 「粉体および粉末冶金」第55巻第6号, p452-458, (2008)
- 3) 市川理衛, 高純度マグネシウムの再結晶温度, 「軽金属」1955巻17号, p91-94, 90, (1955)
- 4) 小川健二, 徐世偉, 鎌土重晴, 小島陽, AZ91マグネシウム合金の圧縮特性および機械的性質に及ぼすCa添加の影響, 「機械材料・材料加工技術講演会講演論文集」430, p299-300, (2007)