

## 粉末冶金法による Mg-Nb 系合金の創製

日大生産工(学部) ○志村 偉織 日大生産工 久保田 正広

### 1. 緒言

近年、化石燃料の枯渇リスクの問題や地球温暖化等の問題が存在している。これらを解決するには省エネルギー社会や低炭素社会の実現が不可欠である。これらの社会を目指すためには自動車、鉄道および航空機といった輸送機器の軽量化が必須である。現状の輸送機器には主にアルミニウム合金が使用されているが、構造材料にあたる部品をアルミニウムよりもさらに軽量のマグネシウム(以下, Mg)に置換できれば軽量化が可能となり、省エネルギー化や低炭素社会の実現に近づくと考えられる。

Mg の比重は 1.7 とアルミニウム(2.7), チタン(4.5), 鉄鋼材料(7.8)と比較して実用金属中最も小さい。また, 比強度(引張強度/密度)や比剛性(剛性/密度)がアルミニウムや鉄鋼材料よりも高い。Mg の切削抵抗を 1.0 とした場合, アルミニウムは 1.8, 鉄は 6.3 となるため切削抵抗が小さく切削加工が容易である。しかし, Mg の縦弾性係数が 45 GPa と鉄鋼材料の 210 GPa やアルミニウム 70 GPa より低いこと, 耐食性が低いこと, 粉塵や切りくずが酸化しやすい等の欠点を有するため, 構造材料としての適用は限られている<sup>1)</sup>。

現在 Mg 合金は, AZ 系合金(Mg-Al-Zn)や AM 系合金(Mg-Al-Mn)が用いられている。これらの Mg 合金は, 機械的性質だけでなく铸造性にも優れており, バランスの良い合金として知られている<sup>2)</sup>。しかし, 120°C以上の高温になると高温クリープが発生する。そのため, エンジンやトランスミッションなど温度が高くなる部品には Mg 合金の適用が困難とされている。そのため, 本研究では難燃性および耐熱性が必要な部品にも Mg 合金が適用できれば軽量化に繋がると考え, 難燃性および耐熱性が改善された Mg 合金の創製を試みることを考えた。

AZ系合金は強度と耐食性のバランスに優れた汎用合金であるが, これにカルシウム添加は耐熱性の改善に有効であり, かつ熔融時における難燃性の改善にも役立つことが既に報告されている<sup>2)</sup>。難燃性が付与できる理由は酸化傾向の観点から考えられ, Mgより酸化しやすい元素は順番にリチウム, カリウム, ナトリウム, カルシウムであるが, リチウム, カリウム, ナトリウムは自然発火や人体への毒性の観点からMgへの添加は難しい。そのためカルシウム添加が最適とされている。しかし, ダイカストなどの溶解铸造法では, 熔融および凝固の過程で流動性, 耐熱間割れ性および耐焼き付き性などの铸造性が問題となっている。

カルシウムは融点が1115 Kとタンタル(3293 K)やタンゲステン(3695 K)と比較して低い。そこで, Mg合金に高融点金属を添加すれば, さらに耐熱性を向上させることが出来るのではないかと考えた。本研究では高融点金属として, ニオブ(以下, Nb)をMgに添加する。他の高融点金属としてタンゲステン(19.25), レニウム(18.9), パナジウム(6.11), モリブデン(10.22), クロム(7.19)およびタンタル(16.65)が存在するが<sup>3)</sup>, 比重がNb(8.57)と比べて大きく, 周期表の族が異なるため, Nbを選択した。既存のMg合金を作製する方法には溶解铸造法があるが, Mgの融点933 Kに対しNbの融点は2741 Kと高いため溶解铸造法での作製は融点差が大きく困難である。

本研究では粉末を出発原料とする粉末冶金 (Powder Metallurgy)法で Mg-Nb 系合金の創製を試みた。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異なり、粉末状の金属を型に入れて焼結させるため、金属の融点差や比重差に依存することなく材料の作製が可能である。したがって平衡状態図に左右されず、添加する元素の種類や添加量を決定する合金設計に関して自由度が大きいことが最大の特徴である<sup>3)</sup>。

本研究では、粉末冶金法の中でも2種類以上の金属粉末を複合化することが可能なメカニカルアロイング (Mechanical Alloying : MA)法と複合化された粉末を固化成形し形状付与が可能な放電プラズマ (Spark Plasma Sintering : SPS)法を組み合わせた MA-SPS プロセスを適用した。

MA 法は、固相状態の金属粉末同士を容器内で機械的に攪拌・変形・接合・粉砕の過程を繰り返し与え、複合化するプロセスである。容器に装入する攪拌ボールの投入量を変化させることによって各粉末に導入されるひずみエネルギーを制御し、粉末の微細化および組織の均一化を図る。容器内には、攪拌ボールを金属粉末とともに装入し、振動型ボールミル装置を用いて攪拌・混合が行われる。MA 処理によって得られた粉末は Fig. 1 に示すように金属の強化機構である結晶粒微細強化 (strengthening by grain size reduction), 加工硬化 (work hardening), 分散強化 (dispersion strengthening), 固溶強化 (solid solution strengthening) が同時に働く。そのため、機械的性質が向上する<sup>4)</sup>。

SPS 法は、MA 処理によって作製した粉末を固化成形し形状付与するプロセスである。Fig. 2 に SPS 装置内部の粉末および黒鉛ダイの配置図を示す。黒鉛ダイに MA 処理によって作製した粉末を充填し、上部および下部のパンチによって加圧力を加える。この時に電流および電圧を粉末に直接加えることによって粉末間に放電現象を起し、発生するジュール熱によって加熱する。放電プラズマの高エネルギーが熱拡散および電解拡散を起し、粉末を低温かつ短時間で焼結することが可能となる。焼結時の加圧力、保持時間および焼結温度がパラメータとなるため、これらを適切に設定することで得られるバルク (SPS)材の特性が変化する<sup>5)</sup>。

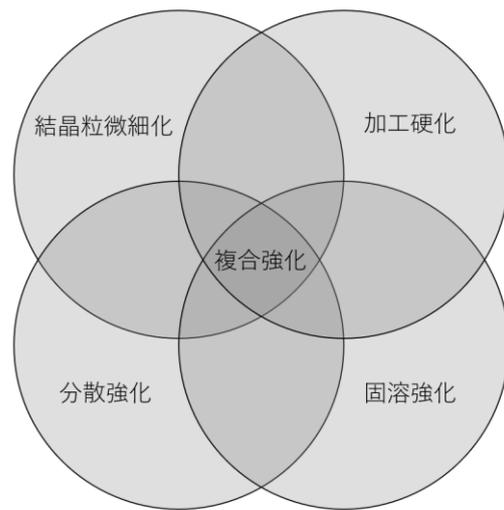


Fig. 1 Strengthening mechanism of mechanically alloyed powder

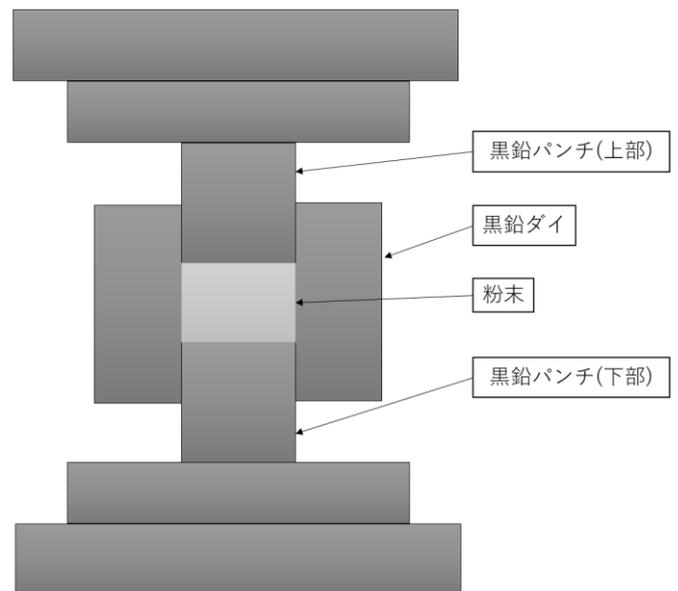


Fig. 2 Layout of carbon die and punch in SPS machine

## 2. 実験方法

### 2.1 MA 処理

純 Mg 粉末(純度99.9%)に10, 20, 30 mass% の純 Nb 粉末(純度99.9%)を添加し、合計10g になるようにした。工具鋼製容器内に工具鋼製ボール70個(1個/1 g), 潤滑助剤(Process Control Agent : PCA)としてステアリン酸 (CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>16</sub>COOH)0.25 g, 粉末10 g を装入した。装入の際は、グローブボックスを用いてアルゴンガス雰囲気内で充填した。これは、大気中の

酸素と粉末が反応して燃焼が起きないようにするためである。振動型ボールミル装置に工具鋼製容器を取り付け、MA 処理時間を2, 4, 6 時間と変化させ粉末を作製した。Fig. 3に振動型ボールミル装置の外観写真を示す。ボールミル装置は振動型以外に遊星型, アトライター型が挙げられるが, 本研究では振動型ボールミル装置を使用した。



Fig. 3 Appearance of vibratory ball mill

## 2.2 SPS 焼結

MA 処理で作製した粉末を固化成形するために SPS 装置を用いてバルク材を作製した。粉末を直径 20 mm×高さ 40 mm の黒鉛ダイに充填しバルク材を作製した。黒鉛ダイに粉末を充填する際は, 黒鉛ダイと粉末が接触しないようカーボンペーパーを使用した。SPS 焼結条件は, 加圧力 49 MPa を一定とし, 焼結温度 673 K, 焼結保持時間 5 min および焼結温度 773 K, 焼結保持時間 10 min の 2 条件で行った。

## 2.3 評価

作製したバルク材に対して機械的性質を評価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行った。測定面は, バルク材の加圧面を#150~#2000 の研磨紙で研磨した。硬さ試験の測定は 10 点とし, 最大値と最小値を除いた 8 点の測定結果から平均値を算出した。試験条件は, 荷重 1 kg, 荷重保持時間 20 s とした。

## 3. 実験結果および考察

Fig. 4 に各 MA 処理時間から作製した粉末を焼結温度 673 K, 焼結時間 5 min で固化成形して得られたバルク材の硬さを示す。

Pure Mg および Mg-10Nb の硬さは, MA 処

理時間を長くするにつれて高くなった。一方で, Mg-20Nb および Mg-30Nb の硬さは, MA 処理時間が 2h から 4h の場合は高い値を示したが, 4h から 6h の場合は高い値を示さなかった。MA 処理時間を長くすると硬さが高い値を示した理由は, 粉末が微細化し, それらを固化成形したバルク材の結晶粒が微細化していると考えられる。また, Mg 中に Nb が均一に分散し粒子分散強化が働くことも考えられるが, Nb の添加量を増加させても硬さが高くなる傾向は認められなかった。

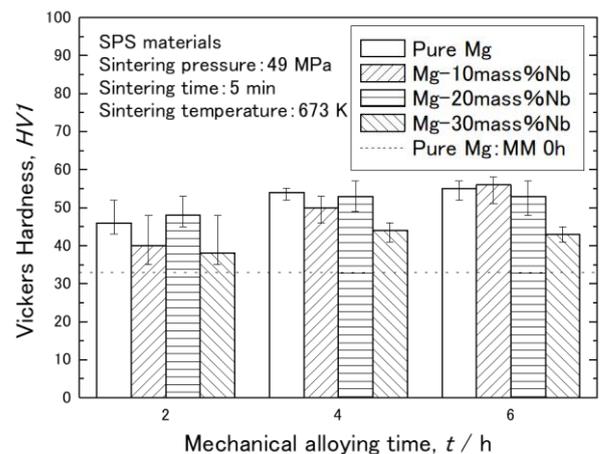


Fig. 4 Vickers hardness of SPS materials fabricated from mechanically alloyed powder (673 K, 5 min)

焼結時間を 5 min から 10min, また, 焼結温度を 673 K から 773K に変更し, 作製したバルク材の硬さを調べた。

Fig. 5 に各 MA 処理時間から作製した粉末を焼結温度 773 K, 焼結時間 10 min で固化成形して得られたバルク材の硬さを示す。Mg-10Nb および Mg-20Nb の硬さは MA 処理時間が 2h では約 85 HV を示したが, 4h および 6h は純 Mg MM 0 h と同程度の低い値を示した。Mg-30Nb は各 MA 時間で約 75 HV を示した。

Fig. 6 に各 MA 処理条件におけるバルク材の硬さに関して, 焼結温度 773 K および焼結時間 10 min の硬さから焼結温度 673 K および焼結時間 5 min の硬さを引いた差を示す。MA 処理時間 2h では, 各添加量で硬さが約 30 HV 高い値を示した。MA 処理時間 4 h および 6 h では, Mg-10Nb および Mg-20Nb の硬さは約 20 HV 低い値を示したが Mg-30Nb は逆に約 30 HV 高い値を示した。

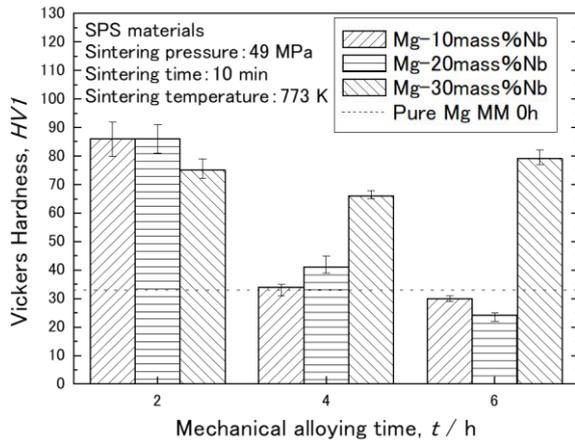


Fig. 5 Vickers hardness of SPS materials fabricated from mechanically alloyed powder (773 K, 10 min)

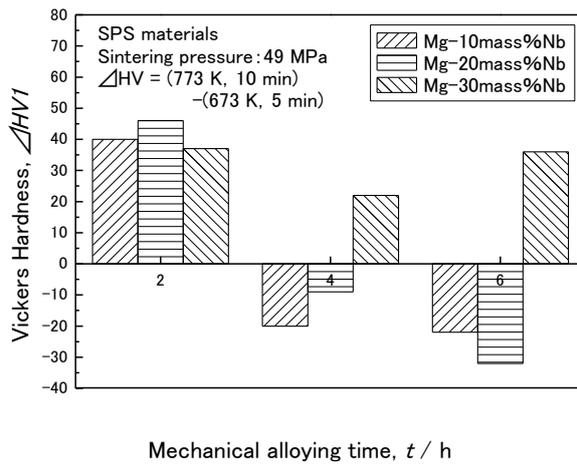


Fig. 6 Comparison of hardness between SPS materials sintered at 673 K, 5min and 773 K, 10 min

#### 4. 結言

MA 処理によって Mg-Nb 粉末を燃焼することなく作製することが出来た。

バルク材の硬さは、焼結温度および焼結時間が硬さに影響を及ぼした。Mg-10Nb, MA 処理時間 2 h, 焼結温度 773 K の時, 最も高い 86 HV を示した。一方で, Mg-20Nb, MA 処理時間 6 h, 焼結温度 773 K の時, 最も低い 24 HV を示した。

#### 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), 73-76.
- 2) 小原久, 軽金属, 66 巻第 5 号 (2016), 233-239
- 3) 「機械材料学」『日本機械学会』, 184-185
- 4) 久保田正広, 軽金属, 67 巻第 6 号 (2017), 243-250
- 5) 久保田正広, 荻野敏基, 軽金属 69 巻第 4 号, (2019), 242-248.