粉末冶金法で作製したマグネシウムの高硬度化

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,日本をはじめとする各国でカーボンニ 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。したがって,自動車等の 構造材料の軽量化対策が重要であり,現在使用 されている鉄鋼材料(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 金属の中で最も軽量なマグネシウム(比重1.7) が注目されている。自動車業界では、電動化が 進められており,軽量なマグネシウム合金の使 用量は今後増加すると予測されている¹⁾。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。

マグネシウム合金等の金属は、一般的に金属 を溶かして成形する溶解鋳造法で製造されて いる。金属を強化するために様々な元素を添加 することで機械的性質の向上が期待できるが、 一方で平衡状態図より添加する金属の種類や 量の制約があることから、機械的性質の向上に は限界がある。

本研究では、マグネシウムの硬度を高めるた めに粉末冶金法を適用した。粉末冶金法とは、 金属粉末を型に入れて焼結させる方法で,液相 を介さないことから, 平衡状態図に左右されな い合金設計が可能である2)。特に、粉末冶金法 の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 セスは、マグネシウムの硬度を高めるのに効果 的である³⁾。MMとは、ボールミルを用いて粉 末を撹拌・混合・粉砕するプロセスである。粉 末と撹拌ボールを容器の中に入れMM処理す ることで,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。SPSは、MM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。 MM処理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⁾。

先行研究4)では、遊星型ボールミルをMM処 理に使用し純マグネシウム粉末にMM-SPSプロセスを適用した結果、SPS材の硬さは51 HV を示した。また、作製したSPS材を加熱処理することで硬化現象が発現され、523 Kで8 h 加 熱させると91 HVを示した⁵⁾。これは、MgOが 生成したことにより硬さが向上したことが報 告されている⁵⁾。MgOは、MM処理時に粉末の 焼き付き防止剤として使用する潤滑助剤 (Process control Agent : PCA)のステアリン酸 (CH₃ (CH₂)₁₆COOH)を構成している酸素とマ グネシウムが加熱中に固相反応し生成した。

本研究では、純マグネシウムの硬度を高める ために、MM処理で使用するボールミルを、遊 星型から振動型に変更することに着目した。粉 末に対して与えるエネルギー量は、振動型の方 が高いと考えられている⁶。したがって、粉末 により高いエネルギーを付与することで、金属 の強化機構の発現、またMM-SPSプロセスの みで固相反応によるMgOの生成が可能ではな いかと考えた。すなわち、MM処理に振動型ボ ールミルを使用してMM処理条件、ステアリン 酸量および焼結条件を変化させて純マグネシ ウムを作製し、その特性を調べることを目的と した。

- 2. 実験方法
- 2.1 供試材の作製

純マグネシウム粉末(純度99.9%, 平均粒子 径169 μ m)を使用し,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MM 処理時の潤滑助剤としてステアリン酸を0.20 g,0.30 g,0.40 g,0.50 g 添加し,これらの粉 末と工具鋼製ボール70個(70 g, Ø6 mm)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。MM処 理には振動型ボールミルを用い,MM処理時間 は2 h,4 h,8 h,16 h,24 h 実施した。なお, 24 h のみはステアリン酸を0.50 g,1.00 g お よび1.50 g 添加したMM処理を行った。SPS 装置を使用し,MM処理から得られた各粉末4

Enhanced hardness of magnesium fabricated by powder metallurgy

Takumi INOMIYA and Masahiro KUBOTA

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, 加圧力45 MPa, 焼結保持時間は3 min.とした。なお, MM 24 h 処理した粉末は823 Kでも固化成形し, 焼結保 持時間は3 min.以外に15, 30, 60 min.でも固 化成形した。離型剤はカーボンペーパーを使用 した。Table 1に上記の実験条件を示す。

Table I	experin	nental	condit	lons

.. .

	MM (h)	PCA (g)	Sintering temperature (K)	Sintering time (min.)
Pure Mg	2 4 8 16	0.20 0.30 0.40 0.50	723	3
	24	0.50 1.00 1.50	723 823	3, 15 30, 60

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、ビッカース硬さ試験機(荷 重1kg,保持時間20s)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。ただし、Fig.1は 30ポイント測定し、その最大最小の2点を除 いた28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 CuK α 線、 管電流 40 mA, 管電圧 40 kV, 回折速度 1.66 ×10²°/s, 回折角度 2 θ が 20 ~ 80° とし た。SPS 材で認められた MgO の生成量を間接 的に見積もるため、MgO の X 線回折強度 [2 θ =42.917°(200)] を α Mg の回折強度 [2 θ =36.620°(1011)]で除した値を強度比と して算出した。選択した 2 θ は最も回折強度 が高い角度である。

3. 実験結果および考察

Fig. 1 に,ステアリン酸の添加量を 0.20 g から 0.50 g まで 0.10 g ずつ変化させて MM 16 h まで処理した粉末を焼結温度 723 K,焼結保持時間 3 min.から作製した SPS 材の硬さを示す。各ステアリン酸量において,MM 処理時間を変化させても明瞭な相関関係は認められなかった。この条件で,最も高い値は 60 HV であった。

Fig. 1 と同様の条件で作製した SPS 材の X

線回折結果の構成相を Table 2 に示す。全ての 条件でα-Mg以外の回折線として MgO と同定 された。MM 4 h の PCA 0.20 g および MM 8 h の PCA 0.30 g の時, α-Mg 以外の回折線は, MgO および Mg(OH)₂ と同定された。生成し た MgO は,振動型ボールミルを使用して MM 処理し SPS によって固化成形することで、マ グネシウムとステアリン酸を構成している酸 素と固相反応が誘起し生成したと考えられる。 α-Mg と MgO の X線回折強度の比を比較する と 1/100 程度であった。このことから、MgO の生成量は少なく硬さに与える影響は小さい と考えられる。



Fig. 1 Vickers hardness of SPS materials fabricated from mechanically milled pure Mg powders with different amounts of PCA as a function of mechanical milling time⁷.

Table 2 Summary for constituent phases of mechanically milled pure Mg powders with different amount of PCA as a function of mechanical milling time identified by X-ray diffraction⁷.

PCA (g) MM (h)	0.20	0.30	0.40	0.50
2	α-Mg, MgO	α-Mg, MgO	α-Mg, MgO	α-Mg, MgO
4	a-Mg, MgO, Mg(OH)2	α-Mg, MgO	α-Mg, MgO	α-Mg, MgO
8	α-Mg, MgO	a-Mg, MgO, Mg(OH):	α-Mg, MgO	α-Mg, MgO
16	α-Mg, MgO	α-Mg, MgO	α-Mg, MgO	α-Mg, MgO

以上の結果から、PCA0.20gから0.50gまで0.10gずつ変化させてMM-SPSプロセスを 適用することで、MgOが認められたが、その 生成量は小さいことが明らかとなった。した がって、MgOの生成量を増加させるために、 PCAの添加量を増加させて MM 処理を行い、 さらに焼結温度を上げてSPS 材の作製を行った。Fig. 2 に、PCA0.50g、1.00gおよび1.50g 添加し MM 24 h 処理した粉末を焼結温度 723 K および 823 K、焼結保持時間 3 min.から 作製した SPS 材の硬さを示す。PCA0.50gの時,焼結温度をあげると硬さは減少した。一方, PCA1.00g および PCA1.50gの時,焼結 温度を上げると硬さは増加し最大で89 HVを 示した。したがって, PCA1.00g以上で焼結 温度を上げると硬さは増加することが示唆さ れた。

Fig. 3 に PCA0.50 g, 1.00 g および 1.50 g 添 加して MM 24 h 処理した粉末を 723 K(a)およ び 823 K(b),焼結保持時間 3 min.で作製した SPS 材の X 線回折結果を示す。焼結温度 723 K(a)の時, PCA0.50 g では α-Mg のみが同定 されたが, PCA1.00 g 以上では,α-Mg 以外 に MgO が同定された。焼結温度 823 K(b)の 時, PCA0.50 g では α-Mg 以外に MgH₂が同 定された。PCA1.00 g 以上では α-Mg 以外に MgO および MgH₂が同定された。以上の結果 から,MgO を生成させるためには,ステアリ ン酸の添加量に依存することが示された。

Fig. 4 に, Fig. 3 に認められた MgO の生成 量を示す。ステアリン酸量が増加すると, MgO の生成量は増加する傾向を示した。また, 焼結温度が高い方が MgO の生成量は高かっ た。したがって, MgO の生成量はステアリン 酸量が増加するほど,また焼結温度が高いほ ど高くなった。

次に、焼結保持時間を長くすることで硬さ および MgO の生成量にどのような影響を及 ぼすのか調査した。Fig. 5 に焼結温度 823 K, 各焼結保持時間から作製した SPS 材の硬さを 示す。各焼結保持時間においてステアリン酸 量が増加すると硬さは増加する傾向を示した。 焼結保持時間 60 min.で 102 HV を示し、本研 究で作製した SPS 材の中で最も高い値であっ た。これは、先行研究⁵で得られた硬さ(91 HV) よりも高い値であった。723 K でも同様の傾 向であったが、PCA1.00 g および 1.50 g では 焼結温度を上げた 823 K の方が硬さが顕著に 増加した。

Fig. 6 に PCA1.50 g 添加し 823 K で作製し た SPS 材の X 線回折結果を示す。各焼結保持 時間において α -Mg 以外に MgO および MgH₂ が同定された。したがって、焼結保持時間を 長くしても MgO が同定された。また、 PCA1.00 g でも同様の結果であった。

Fig. 7にPCA1.50 g 添加し各焼結条件で作 製しSPS材に認められたMgOの生成量を示 す。焼結保持時間が長くなるにつれて,各焼 結温度においてMgOの生成量は増加する傾向を示した。PCA1.00gも同様の傾向を示した。したがって、焼結保持時間を長くすることでMgOの生成量が増加し、生成したMgOが硬さに寄与し高硬度化(102 HV)できたと考えられる。



Fig. 2 Vickers hardness of SPS materials fabricated from mechanically milled 24 h pure Mg powders with different amounts of PCA at different sintering temperatures for 3 min..



Fig. 3 X-ray diffraction patterns recorded from SPS materials fabricated from mechanically milled 24 h pure Mg powders with different amounts of PCA as a function of sintering temperature of (a) 723 K and (b) 823 K for 3 min.



Fig. 4 X-ray intensity ratio of MgO in SPS materials fabricated from mechanically milled 24 h pure Mg powders with different amounts of PCA at different sintering temperatures for 3 min..



Fig. 5 Vickers hardness of pure Mg SPS materials fabricated from mechanically milled 24 h Pure Mg powders with PCA0.50, 1.00, 1.50 g at sintering temperature of 823 K for 3, 15, 30, 60 min.



Fig. 6 X-ray diffraction patterns at SPS materials fabricated from mechanically milled 24 h pure Mg powders with addition of PCA1.50 g at sintering temperature of 823 K for 3, 15, 30, 60 min.



Fig. 7 X-ray intensity ratio of MgO in SPS materials fabricated from mechanically milled 24 h pure Mg powders with PCA1.50 g at sintering temperature of 723, 823 K for 3, 15, 30, 60 min.

4. 結言

振動型ボールミルを用いたMM-SPSプロセス で純マグネシウムの硬度を高めるために、ステ アリン酸量や焼結条件を変化させてSPS材を作 製しその特性を評価した。その結果、PCA0.50g まではMgOは生成したがその生成量はわずか であり、硬さは最大で60 HVであった。PCA1.00 g および1.50 g 添加しMM 24 h 処理すること で各SPS材においてMgOが生成し、その生成量 は焼結温度が高いほど、焼結保持時間が長くな るほど増加した。また、焼結温度が高い方が硬 さは増加し、最大で102 HVを示した。したがっ て、加熱処理することなくMgOを生成させるこ とができ、高硬度化することができた。

参考文献

- 井上正士,小原 久,駒井 浩,2021年マ グネシウム業界年間動向,軽金属,72 (2022),523-527.
- 久保田正広,粉末冶金法による軽金属の高 強度化,軽金属,67 (2017),243-250.
- 久保田正広, MM/MA-SPSプロセスによる マグネシウムの高硬度化と高機能化, 粉体 粉末, 69 (2022), 277-287.
- 4) 久保田正広,萩野敏基, MM-SPSプロセス で作製した純マグネシウムの特性,軽金属, 69 (2019), 242-248.
- 5) 久保田正広, 萩野敏基, MM-SPSプロセス で作製した純マグネシウムの熱的安定性, 軽金属, 69 (2019), 485-492.
- 6) C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, Pro. Mater. Sci., 46 (2001), 1-184.
- 7) 伊野宮匠, 久保田正広, 井上晋一, 河村能 人, 振動型ボールミルによるMM-SPSプロ セスで作製した純マグネシウムの諸特性, 軽金属, 72(2022), 127-132.