

粉末冶金法による Mg 切削屑の固相リサイクルプロセス

日大生産工(院) ○田中 拓海 日大生産工 久保田 正広

1. 緒言

構造材料の軽量化のため、実用金属中最も軽量のマグネシウム（以下、Mg）が注目されている。しかし、Mgの縦弾性係数は鉄鋼材料やアルミニウム合金より低いため、剛性設計による断面形状が大きくなることから軽量のMgのメリットが抑制されている。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、組織制御しても機械的性質の向上や新たな機能性を付与させるには限界がある¹⁾。また、日本国内でMg新地金の生産は行われておらず、その原料供給はすべて輸入で賄っている。また、価格高騰が生じている²⁾。現在、Mg合金の地金の安定した確保のためにMg合金地金の数%を再生材で賄うための技術開発が必要であると考えられている³⁾。しかし、再溶解法によるMgのリサイクルでは、マグネシウム溶湯の保護ガスの使用による地球温暖化効果について課題がある。したがって、Mgの供給の拡大のためには環境負荷の小さい再生技術の確立が必要不可欠であると考えられる。

一方で、粉末冶金法では、粉末を出発原料としており、原料を溶解することなく、固相状態のみで材料の創製が可能であることから、再生に要するエネルギーが低く抑えられる可能性がある。さらに、プロセス中の保護ガスの使用も必要ないため、環境負荷の小さいリサイクルプロセスに応用することができる。本研究では、Mg切削屑に対して、粉末冶金法の一つであるMM-SPSプロセスを適用し、Mgリサイクル材を作製することを目的とした。

MM-SPSプロセスとは、MM(Mechanical Milling：メカニカルミリング)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。まず、MM法とは、単一元素の金属粉末を機械的に攪拌および粉砕するプロセスであり、粉末と工具鋼製ボールとの衝突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。次にSPS法とは、MM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の焼結を可能としているプロセスである。

昨年度の学術講演会では、Mg粉末にアルミニウム（以下、Al）粉末を添加してバルク材を作製した場合、Al添加量の増加に伴ってバルク材の硬さが増加した結果について報告した⁴⁾。

本研究では、Mgインゴットに対してフライス加工を行うことで得られたMg切削屑に対してMM-SPSプロセスを適用し、Mgのバルク材を作製した。このとき、Mgインゴット以上の特性を示すMgのバルク材の作製を目指した。特に、硬さおよび耐食性の向上を目指し、固相リサイクルプロセスとしてのMM-SPSプロセスの有用性を調べた。また、Mg切削屑を出発原料とした場合とMg粉末を出発原料とした場合で、作製されるバルク材の特性の違いを硬さ試験および浸漬試験によって検証した。さらに、焼結体の緻密化の観点から焼結保持時間を増加させることで、バルク材の緻密化を促進させ、Mgの硬さの向上を目指した。

2. 実験方法

供試材は、純マグネシウム粉末(純度99.9%)およびMgインゴットからフライス加工によって得られたMg切削屑とした。フライス加工は、回転数705 rpm、送り速度140 mm/min、切込み2 mm、カッター径60 mmの切削条件で行った。Mg粉末の場合、工具鋼製ボール70個、秤量した粉末10 g (重量比7:1)、潤滑助剤としてのステアリン酸をアルゴンガス雰囲気中で工具鋼製容器に封入した。Mg切削屑の場合、切削屑の大きさと工具鋼製容器の容量の関係から、工具鋼製ボール35個、切削屑5 g (重量比7:1)、潤滑助剤としてのステアリン酸をアルゴンガス雰囲気中で工具鋼製容器に封入した。そして、Mg粉末およびMg切削屑に対して振動型ボールミルで処理時間を2, 4, 6 hとしてMM処理を実施した。

MM処理を施した粉末を固化成形するためにSPS装置を用いてφ20×6 mmのバルク材を作製した。SPS焼結条件は、Mg粉末およびMg切削屑のどちらの場合でも焼結温度673 K、加圧力49 MPa、焼結保持時間10, 30, 60 min.とし、20 Paの真空中で焼結を行い、バルク材を作製した。作製したバルク材はアルキメデス法によってその相対密度を算出した。

Solid state recycling process of Mg cutting chips by powder metallurgy

Takumi TANAKA and Masahiro KUBOTA

作製したバルク材に対して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1 kgf, 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。

作製したSPS材の構成相を同定するためにX線回折を実施した。この測定は、管電流40 mA, 管電圧40 kV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 $1.66 \times 10^{-2} \text{ }^\circ/\text{s}$ の条件で実施した。

作製したバルク材の耐食性を調査するために浸漬試験を実施した。供試材は、 $\phi 20 \times 6 \text{ mm}$ の円柱状のバルク材から $6 \times 6 \times 6 \text{ mm}$ の立方体となるように円柱状の余分な部分を切断し、その立方体を4等分し、研磨紙(#150~2000)で立方体表面を研磨した。浸漬試験に使用した溶液は生理食塩水(pH 7.2~7.4)である。浸漬試験では、溶液をビーカーに200 ml 入れ、溶液に供試材を浸漬させ、攪拌子で溶液を攪拌することで溶液内のpH濃度を一定に保った。浸漬開始から72 h まで24 h ごとに取り出し、酸化クロム水溶液で腐食生成物を除去し、供試材の質量を計測し、浸漬前と浸漬後の質量の変化を調べ、その比を算出した。また24 h ごとに供試材をビーカーから取り出した際に供試材表面の変化を調べた。

3. 実験結果および考察

Fig. 3-1 に Mg 粉末に対して 2, 4, 6 h の MM 処理を施し、焼結温度 673 K, 加圧力 49 MPa, 焼結保持時間 10, 30, 60 min.の焼結条件で作製した Mg バルク材の硬さを示す。Mg 粉末を出発原料とし、焼結保持時間を変化させて作製したバルク材の硬さは、すべてのプロセス条件で MM 未処理の Mg 粉末を保持時間 10 min.の焼結条件で作製したバルク材よりも高い値を示した。また、各 MM 処理条件で比較すると、まず、MM 処理 2 h の場合、保持時間 10 min.から 30 min.にかけてバルク材の相対密度は大きく減少したが、硬さが 4.2 HV 増加し、保持時間 30 min.から 60 min.にかけて硬さは大きく変化しなかった。次に、MM 処理 4 h の場合、保持時間を変化させてバルク材を作製するとその相対密度は大きく変化したが、硬さに大きな影響を与えなかった。最後に、MM 処理 6 h の場合、保持時間 10 min.から 30 min.にかけて相対密度は大きく変化しなかったが、

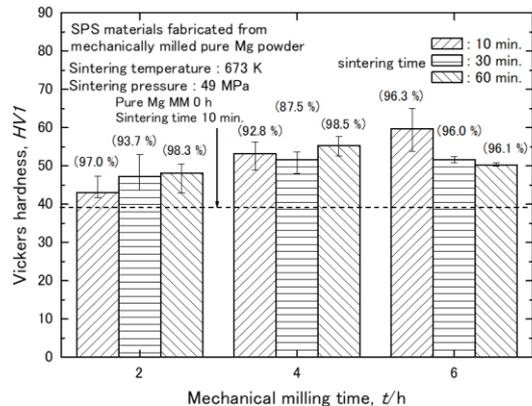


Fig. 3-1 Vickers hardness of SPS materials fabricated from mechanically milled pure Mg powder.

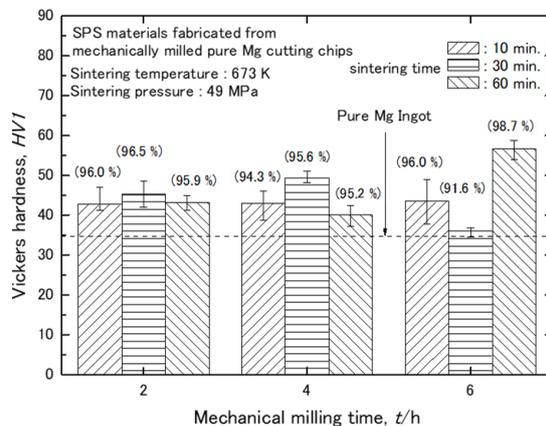


Fig. 3-2 Vickers hardness of SPS materials fabricated from mechanically milled pure Mg cutting chips.

硬さが 8.1 HV 減少し、保持時間 30 min.から 60 min.にかけて硬さは大きく変化しなかった。したがって、粉末を出発原料とした場合、焼結保持時間の増加に伴って硬さが増加する傾向は得られなかった。

Fig. 3-2 に Mg 切削屑に対して 2, 4, 6 h の MM 処理を施し、焼結温度 673 K, 加圧力 49 MPa, 焼結保持時間 10, 30, 60 min.の焼結条件で作製した Mg バルク材の硬さを示す。Mg 切削屑を出発原料とし、焼結保持時間を変化させて作製したバルク材の硬さは、Mg インゴットの硬さと比較して、高い値となった。したがって、MM-SPS プロセスによってアップグレードリサイクル材の創製が可能であることが明らかとなった。また、各 MM 処理時間で比較すると、まず、MM 処理 2 h の場合、焼結保持時間を変化させてバルク材を作製してもそ

の硬さおよび相対密度は大きく変化しなかった。次に、MM 処理 4 h の場合、保持時間 10 min. から 30 min. にかけて硬さが 6.5 HV 増加し、保持時間 30 min. から 60 min. にかけて硬さが 9.4 HV 減少したように保持時間の増加に伴う硬さの比例的な増加は認められず、相対密度の顕著な変化が認められないにもかかわらず硬さが減少した。最後に、MM 処理 6 h の場合、保持時間 10 min. から 30 min. にかけて硬さが 7.5 HV 減少し、保持時間 30 min. から 60 min. にかけて硬さが 20.6 HV 増加したように、MM 処理 4 h の場合と同様に保持時間の増加に伴う硬さの比例的な増加は認められなかった。したがって、切削屑を出発原料とした場合、焼結保持時間の増加に伴って硬さが増加する傾向は得られなかった。

次に Mg 粉末に対して 2 h の MM 処理を施し、焼結温度 673 K、加圧力 49 MPa、焼結保持時間 10、30、60 min. の焼結条件で得たバルク材の X 線回折結果を Fig. 3-3 に示す。Mg 粉末を出発原料として作製したバルク材の X 線回折結果は、すべての焼結保持時間の場合で、母相の Mg のみが同定された。また、Mg とステアリン酸由来の元素との化合物は同定されなかった。この結果はほかの MM 処理 4 および 6 h の場合でも同様の結果が得られた。

また、Mg 切削屑に対して 2 h の MM 処理を施し、焼結温度 673 K、加圧力 49 MPa、焼結保持時間 10、30、60 min. の焼結条件で得たバルク材の X 線回折結果を Fig. 3-4 に示す。Mg 切削屑を出発原料として作製したバルク材の X 線回折結果は、すべての焼結保持時間の場合で、母相の Mg のみが同定された。また、Mg とステアリン酸由来の元素との化合物は同定されなかった。この結果はほかの MM 処理 4 および 6 h の場合でも同様の結果が得られ、粉末および切削屑を出発原料とし、保持時間を変化させてバルク材を作製してもその構成相への変化は認められなかった。

Fig. 3-5 に Mg 粉末を出発原料として作製したバルク材の結晶粒サイズを示す。結晶粒サイズは Mg の回折角(錐面 $[2\theta=36.620^\circ(101\bar{1})]$)での半価幅の値をシェラーの式に代入して算出した。すべての焼結保持時間の場合で、粉末の状態よりも結晶粒サイズが増加している。したがって、これらのバルク材は焼結中に結晶粒が粗大化したことを示唆している。また、保持時間 10 および 30 min. の場合、MM 処理時間

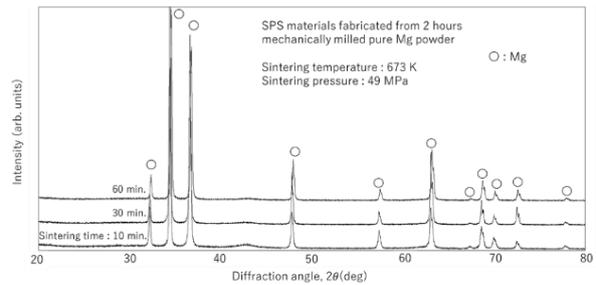


Fig. 3-3 X-ray diffraction angle of SPS materials fabricated from MMed pure Mg powder.

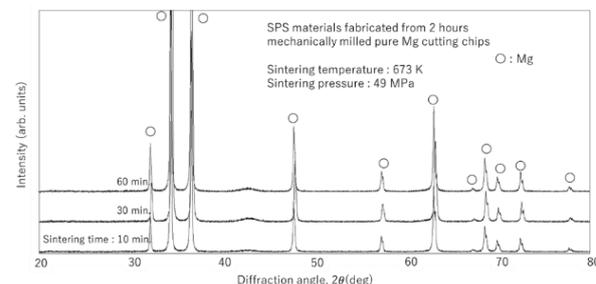


Fig. 3-4 X-ray diffraction angle of SPS materials fabricated from MMed pure Mg cutting chips.

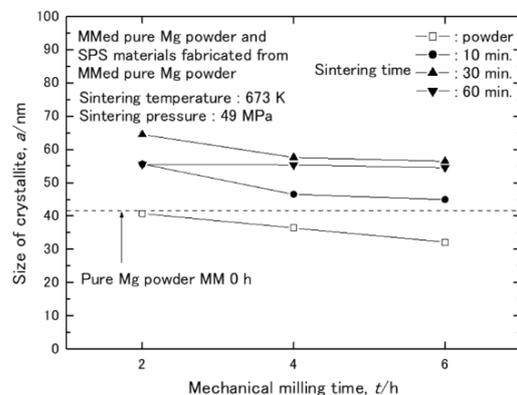


Fig. 3-5 Size of crystallite of SPS materials fabricated from MMed pure Mg powder.

の増加に伴い、SPS 焼結後の結晶粒サイズが減少する傾向を示した。したがって、これらの保持時間の場合、MM 処理時間を増加させ、より微細な組織の粉末を作製し、SPS 焼結の供試材とすることで、より微細な結晶粒を有するバルク材を作製できる可能性が示された。一方で、焼結保持時間が 60 min. の場合、焼結後の結晶粒サイズは、MM 処理時間に関係せず一定の値を示した。

Fig. 3-6にMg切削屑を出発原料として作製したバルク材の結晶粒サイズを示す。すべての焼結保持時間の場合で、粉末の状態よりも結晶粒サイズが増加している。したがって、これらのバルク材は粉末を出発原料とした場合と同様に、焼結中に結晶粒が粗大化したことを示唆している。また、保持時間10および30 min.の場合、MM処理時間の増加に伴い、SPS焼結後の結晶粒サイズが減少する傾向を示した。したがって、これらの保持時間の場合、MM処理時間を増加させ、より微細な組織の粉末を作製し、SPS焼結の供試材とすることで、より微細な結晶粒を有するバルク材を作製できる可能性が示された。一方で、焼結保持時間が60 min.の場合、焼結後の結晶粒サイズは、MM処理時間に関係せず一定の値を示した。これらの傾向は粉末および切削屑を出発原料とした場合で同様の傾向を示した。

Fig. 3-7にMg粉末に対して2 hのMM処理を施し多粉末から作製されたバルク材を供試材とし、生理食塩水で浸漬試験を行った際の結果を示す。浸漬開始から24 hで供試材の質量は元々の状態の半分の質量となった。また、浸漬72 hで供試材は元々の質量の1割以下の質量を示した。したがって、作製したバルク材は十分な耐食性を有していなかったことが明らかとなった。

4. 結言

Mgの固相リサイクル材を作製するためにMM-SPSプロセスを適用し、その特性を硬さ試験、X線回折および浸漬試験から評価した。

- 1) 粉末および切削屑を出発原料として焼結保持時間を増加させてバルク材を作製しても硬さの顕著な増加の要因とならなかった。
- 2) Mg切削屑をMM-SPSプロセスによって固化成形すると、切削屑の硬さを超えるバルク材を作製できた。
- 3) 粉末および切削屑を出発原料としてバルク材を作製した場合、その構成相に変化は認められなかった。
- 4) 粉末および切削屑の場合、焼結保持時間を10および30 min.とすると、MM処理時間を増加させることでより微細な結晶粒を有するバルク材が創製できる可能性が示された。
- 5) Mg粉末を出発原料とし、MM処理2 hの粉末から作製されたMgのバルク材は

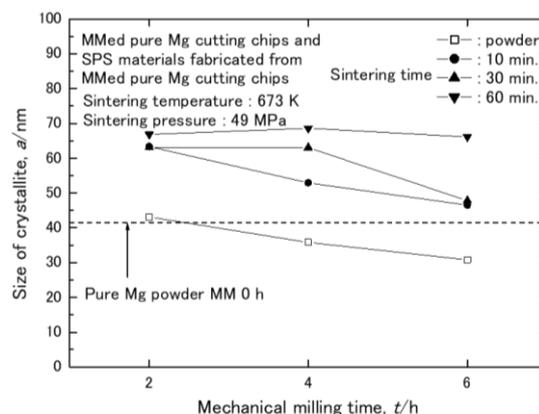


Fig. 3-6 Size of crystallite of SPS materials fabricated from MMed pure Mg cutting chips.

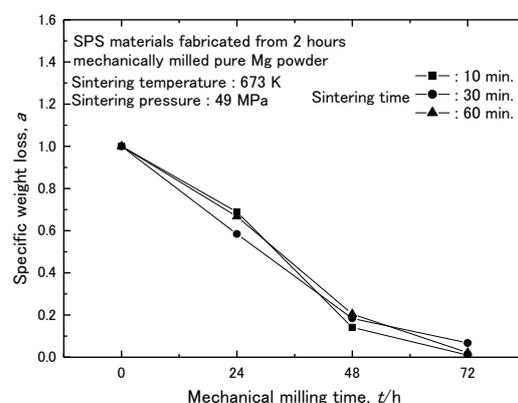


Fig. 3-7 Corrosion characteristics of SPS materials fabricated from MMed Pure Mg powders in NaCl.

生理食塩水中で十分な耐食性を有していなかった。

参考文献

- 1) 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, 粉体粉末第 69 巻第 7 号, (2022), pp. 277-287
- 2) 井上正士, 小原 久, 駒井 浩, 2021 年マグネシウム業界年間動向, 軽金属第 72 巻第 8 号, (2022), pp. 523-527
- 3) 伊藤 茂, マグネシウムのリサイクルの現状, 軽金属第 53 巻第 6 号, (2003), pp. 272-278
- 4) 田中拓海, 久保田正広, MA-SPS プロセスによる Mg 合金の創製, 日本大学生産工学部第 54 回学術講演会講演概要, 2021, pp. 51-54