

粉末冶金法で創製した Mg 合金の腐食特性

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。また、溶解鋳造法で作製された高純度Mgインゴットは高い耐食性を示すが、Mgがアノードとなるような不純物元素の混入によって、Mgの耐食性は著しく低下してしまう。

一方で、粉末冶金法では、出発原料が粉末のため、添加元素の種類や添加量の制限がないことから新奇な材料の創製が可能である。本研究では、単一元素の金属粉末を機械的に攪拌および粉砕するメカニカルミリング(MM)と粉末に直流パルス電流を加え、粉末間の放電現象によって粒子間接合を行い、バルクを作製する放電プラズマ焼結(SPS)を組み合わせた MM-SPS プロセスによって Mg SPS 材を作製し、その耐食性を調査することを目的とした。また、異種金属粉末を攪拌、混合および粉砕するメカニカルアロイング(MA)と SPS を組み合わせた MA-SPS プロセスによって、Mg に Al を添加した Mg-Al SPS 材を作製し、Al 添加が耐食性に及ぼす影響を併せて調査した。

昨年度の学術講演会では、MM-SPS プロセスによって作製した Mg SPS 材の耐食性について報告した²⁾。その結果、MM・MA 処理の際に使用した工具鋼の容器およびボールに由来する Fe が混入したことで、Mg SPS 材の耐食性が著しく低下したことが示唆された。そのため、本研究では、作製した MM・MA 粉末から Fe を除去し、Fe の有無が耐食性に及ぼす影響についても併せて調査した。

2. 実験方法

出発原料は、Mg粉末 (純度99.9%, 平均粒子径160 μm) およびAl粉末 (純度99.7%, 平均粒

子径150 μm 以下) を用いた。電子天秤で、総量 10 g になるように Mg 粉末および 10, 20, 30 mass% の Al 粉末をそれぞれ秤量した。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ですて工具鋼製容器に封入した。そして、各粉末に対して振動型ボールミルでMMおよびMA処理を6h実施し、MM・MA粉末を作製した。また、作製したMM・MA粉末からFeを除去した。

作製したMMおよびMA粉末を固化成形するためにSPS装置を用いて $\phi 20 \times 6$ mmのSPS材を作製した。SPS焼結条件は、焼結温度673 K、加圧力49 MPa、焼結保持時間10 min.とし、20 Paの真空中で焼結を行い、SPS材を作製した。

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、管電圧40 kV、管電流40 mA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 1.66×10^{-2} %/sの条件で実施した。

作製したSPS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、 $\phi 20 \times 6$ mmの円柱状のSPS材から $6 \times 6 \times 6$ 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である。浸漬試験では、溶液をビーカーに入れ、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. 1 に作製した MM・MA 粉末から Fe を除去しなかった粉末を、焼結温度 673 K、加圧力 49 MPa、焼結保持時間 10 min.の焼結条件で作製した SPS 材の X 線回折結果を示す。まず、Al 無添加の場合、Mg のみが同定された。次に、Al 添加では、Mg₁₇Al₁₂の他に、Mg とステアリン酸を構成する H との化合物の MgH₂ が同定

された。また、Al 添加量の増加に伴い、Mg の回折強度が減少し、Mg₁₇Al₁₂ の回折強度が増加した。この結果は、MA 粉末の X 線回折結果と同様に、Al の添加量の増加に伴い、Mg₁₇Al₁₂ の生成量が増加したことを示唆している。また、Al 添加量 30 mass% の時、添加した Al が同定された。

Table 1 に作製した SPS 材の構成相を示す。まず、Al 無添加の場合、Mg が同定された。この状態から、10 mass% の Al を添加すると、Mg₁₇Al₁₂ および MgH₂ が新たに同定された。したがって、Al 添加によって Mg とステアリン酸を構成する H との固相反応が生じやすくなることが示唆された。これは、Fe の有無にかかわらず同様の傾向が得られた。Al の添加量をさらに増加させても SPS 材の構成相に顕著な変化は認められなかった。また、Fe の有無は SPS 材の構成相に大きな影響を及ぼさないことが明らかとなった。

Fig. 2 に Al を添加して作製した MA 粉末から Fe を除去しなかった粉末および Fe を除去した粉末から作製した SPS 材の Mg₁₇Al₁₂ の生成量を示す。Mg₁₇Al₁₂ の生成量は、X 線回折によって得られた Mg の最大の回折強度(錐面 [2θ=36.620° (10 $\bar{1}$ 1)])および Mg₁₇Al₁₂ の最大の回折強度 [2θ=36.190° (330)] の百分率から算出した。Fig. 2 に示したように、Fe の有無にかかわらず、Al の添加量の増加に伴い、Mg₁₇Al₁₂ の生成量が増加した。特に、20 mass% から 30 mass% にかけて Mg₁₇Al₁₂ の生成量が顕著に増加した。また、各 Al 添加量の時、Fe の有無は Mg₁₇Al₁₂ の生成量に顕著な変化を及ぼさなかった。

作製した SPS 材の耐食性に関する結果は当日発表する予定である。

4. 結言

Al 添加および Fe の有無が特性に及ぼす影響を調査するために、Mg および Mg-Al SPS 材を作製し、まずは、X 線回折によって特性を評価した。

- 1) 10 mass% 以上の Al を添加すると、Mg とステアリン酸を構成する H との固相反応が生じやすくなった。
- 2) 作製した Mg-Al SPS 材は、Al の添加量の増加に伴い Mg₁₇Al₁₂ の生成量が増加し、Fe の有無は Mg₁₇Al₁₂ の生成量および構成相に顕著な影響を及ぼさなかった。

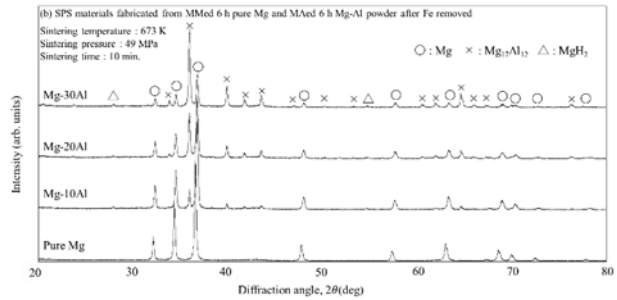


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of SPS materials fabricated from MMed 6 h pure Mg and MAed 6 h Mg-Al powder before Fe removed.

Table 1 Constituent phases of SPS materials fabricated from MMed 6 h pure Mg and MAed 6 h Mg-Al powder before and after Fe removed.

Fe removed	Amounts of Al addition (mass %)			
	0	10	20	30
before	○	○ × △	○ × △	○ □ × △
after	○	○ × △	○ × △	○ × △

○ : Mg □ : Al × : Mg₁₇Al₁₂ △ : MgH₂

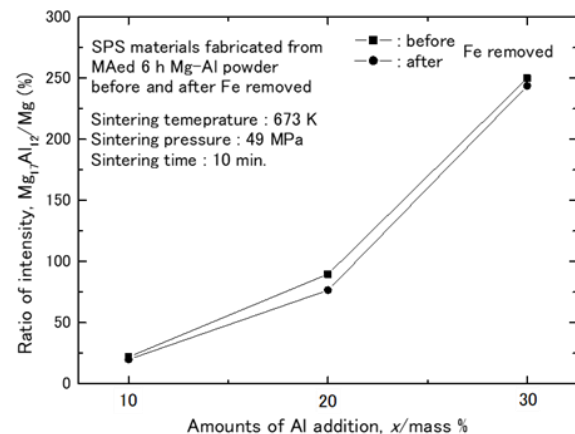


Fig. 2 Ratio of intensity between Mg₁₇Al₁₂ and Mg of SPS materials fabricated from MAed 6 h Mg-Al powder before and after Fe removed.

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) 田中拓海, 久保田正広, 粉末冶金法による Mg 切削屑の固相リサイクルプロセス, 日本大学生産工学部第 55 回学術講演会講演概要, 2022, pp. 29-32