

Mg-Nb 合金の創製

日大生産工(院) ○志村 偉織 日大生産工 久保田 正広

1. 緒言

化石燃料の枯渇リスクや地球温暖化を解決するには、省エネルギー社会や低炭素社会の実現が不可欠である。特に輸送機器の軽量化が必須であり、構造材料を Al 合金よりもさらに軽量の Mg 合金への置換が検討されている。一般的に Mg 合金は耐熱性が低い¹⁾とされているが、もし仮に、耐熱性が必要な部品にも Mg 合金が適用できれば、さらなる軽量化に繋がると考えられる。

本研究では、Mg の耐熱性を高める目的から高融点金属を添加した Mg 合金の創製を試みた。一般的に知られている高融点金属(融点, 比重)として, W(3673 K, 19.25), Re(3453 K, 18.9), Nb(2473 K, 8.57), Mo(2893 K, 10.22)および Ta(3253 K, 16.65)が挙げられるが, Mg の軽量な特性を損なわないようにするために, 比重が比較的小さな Nb を選択し添加元素とした²⁾。

既存の Mg 合金を作製する方法には溶解鋳造法が知られているが, Mg の融点 933 K に対し Nb は 2743 K と融点差が大きく, 溶解鋳造法での作製は困難である。一方で, 粉末冶金法によれば融点差に依存せず, かつ平衡状態図に左右されない添加量を選択できるため, 幅広い組成での Mg-Nb 合金の作製が可能である。本研究では, 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) と, 複合化された粉末(MA 粉末)を固化成形し, 形状付与が可能な放電プラズマ焼結(Spark Plasma Sintering : SPS)を組み合わせた MA-SPS プロセスを Mg-Nb 合金に適用し, 得られた材料(バルク材)の諸特性を調べることを目的とした。

MA とは, 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・粉碎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. 1³⁾に示す金属の強化機構である結晶粒微細強化, 加工硬化, 分散強化, 固溶強化が同時に働く。そのため, 機械的性質が向上する⁴⁾。

SPS とは, 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こし, 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こし, 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を適切に設定することで得られるバルク材の特性が変化する⁵⁾。

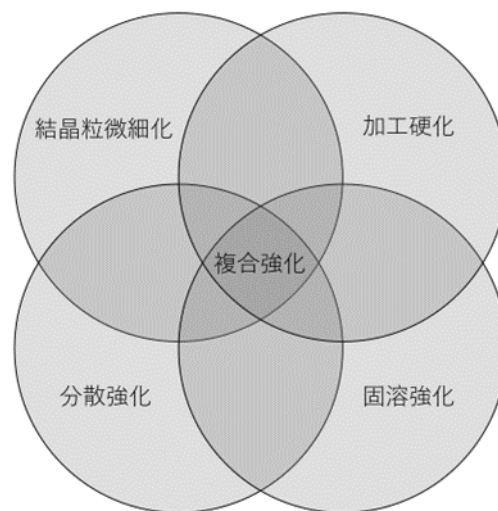


Fig. 1 Strengthening mechanism of mechanically alloyed powder³⁾.

既報³⁾では, MA-SPS プロセスで作製した Mg-Nb 合金の硬さを明らかにした。本研究では, Mg-Nb 合金の構成相と硬さへの影響を調べることを目的とした。

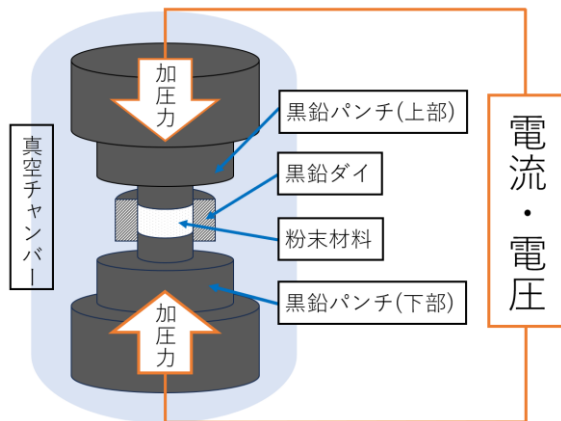


Fig. 2 Layout of carbon die and punch in SPS machine.

2. 実験方法

純 Mg(純度 99.9%, 平均粒子径 169 μm)粉末および純 Nb(純度 99.9%, 平均粒子径 74 μm)粉末を出発原料に用いた。組成を Mg-10Nb, 20Nb, 30Nb (mass%)として、合計 10 g になるように精密天秤を用いてそれぞれの粉末を秤量した。工具鋼製容器内に工具鋼製ボール、潤滑剤としてステアリン酸および秤量した粉末 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行った。振動型ボールミル装置で、MA 処理を 2, 4, 6 h と変化させ MA 粉末を作製した。また、MM 処理 0 h の純 Mg 粉末を比較材とした。Fig. 3³⁾に振動型ボールミル装置の外観写真を示す。

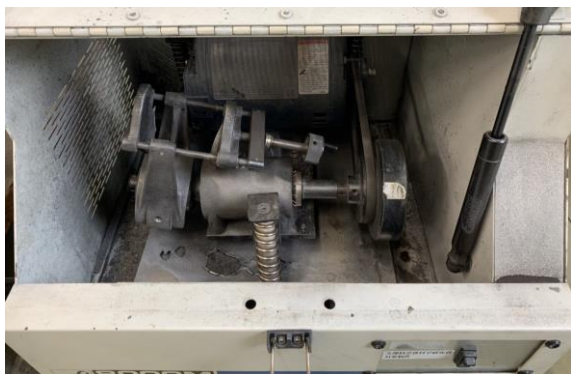


Fig. 3 Appearance of vibratory ball mill³⁾.

MA 処理で得られた MA 粉末 4 g を外径 50 mm×内径 20 mm×高さ 40 mm の黒鉛ダイに充填し、SPS 装置を用いて固化成形しバルク材を作製した。加圧力を 49 MPa 一定とし、673 K-5 min, 10 min および 773 K-5 min, 10 min の 4 条件で固化成形した。黒鉛ダイに MA 粉末を充填する際は、離型材としてカーボンペーパーを使用した。

作製した各バルク材の硬さをビッカース硬さ試験で評価した。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硬さとした。試験条件は、荷重 1 kg, 荷重保持時間 20 s とした。

作製した MA 粉末およびバルク材に対して構成相を同定するために X 線回折を実施した。回折は管球 CuK α 線、管電圧 40 kV, 管電流 40 mA, 回折速度 1.66×10^{-2} °/s, 回折角度 2θ が $20^\circ \sim 80^\circ$ で行った。

固相反応によって生成した NbO₂ の生成量を間接的に見積もり、硬さと生成量の関係を調べた。NbO₂ の生成量は、NbO₂ の X 線回折強度 [$2\theta=37.136^\circ$ (440)] を α -Mg の X 線回折強度 [$2\theta=36.620^\circ$ (10 $\bar{1}$ 1)] で除した値を強度比として算出した。

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 MA 粉末を SPS 装置で焼結条件 673 K×5 min で固化成形して得られた SPS 材のビッカース硬さを示す。Mg-10Nb の硬さは MA 処理 2 h から 4 h の時は 10 HV の増加を示した。4 h から 6 h の時は 6 HV の増加を示した。Mg-20Nb の硬さは MA 処理 2 h から 4 h の時は 5 HV の増加を示したが、MA 処理 4 h から 6 h の時は変化を示さなかった。Mg-30Nb の硬さは MA 処理 2 h から 4 h の時は 6 HV の増加を示したが、MA 処理 4 h から 6 h の時は変化を示さなかった。添加した Nb の分散強化の観点から Mg-10Nb より Mg-20Nb および Mg-30Nb の方が高い硬さを示すと考えられるが、そのような傾向は認められなかった。

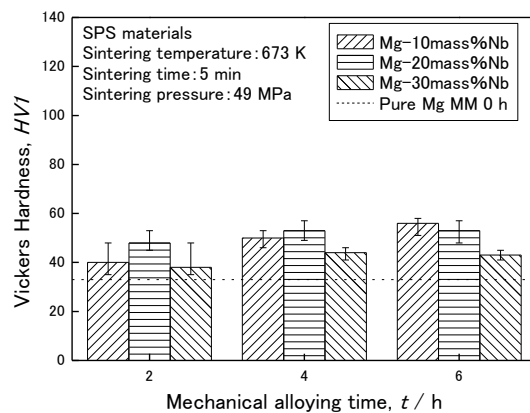


Fig. 4 Vickers hardness of SPS materials fabricated from MAed 2, 4, 6 h, Mg-x Nb (x=10, 20, 30) powder (673 K×5 min).

Fig. 5 に各 MA 処理時間から作製した MA 粉末を焼結条件 773 K×5 min で作製した SPS 材の硬さを示す。全てのバルク材の硬さは、MM 0 h より高い値を示した。Mg-10Nb の硬さは MA 処理 2 h で 74 HV を示した。一方で、MA 処理を 2 h から 4 h にすると 30 HV の減少を示した。さらに 4 h から 6 h の時は 7 HV の減少を示した。Mg-20Nb および Mg-30Nb の硬さも、MA 処理時間を長くすると減少する傾向が認められた。各 Nb 添加量において、MA 処理時間を長くすると結晶粒微細化が進行し、高い硬さを示すと考えられたが、そのような傾向は認められなかった。

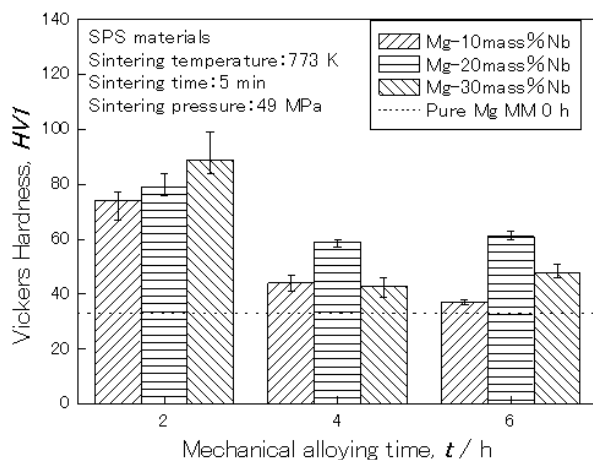


Fig. 5 Vickers hardness of SPS materials fabricated from MAed 2, 4, 6 h, Mg - x Nb (x=10, 20, 30) powder (773 K×5 min).

Fig. 6 に焼結温度が 100 K 上昇した際、硬さがどのように変化するかを調べるために Fig. 5 の硬さから Fig. 4 の硬さを引いた差を示す。Mg-10Nb の硬さは MA 処理 2 h では 34 HV の増加を示した。MA 処理 4 h では 6 HV の減少を示した。MA 処理 6 h では 19 HV の減少を示した。Mg-20Nb の硬さは MA 処理 2 h では 31 HV の増加を示した。MA 処理 4 h では 6 HV の増加を示した。MA 処理 6 h では 8 HV の増加を示した。Mg-30Nb の硬さは MA 処理 2 h では 51 HV の増加を示した。MA 処理 4 h では 1 HV の減少を示した。MA 処理 6 h では 5 HV の増加を示した。Mg-10Nb および Mg-30Nb では MA 処理時間によって最適な焼結温度が変化した。Mg-20Nb では、すべての MA 処理時間で 773 K の方が高い硬さを示した。

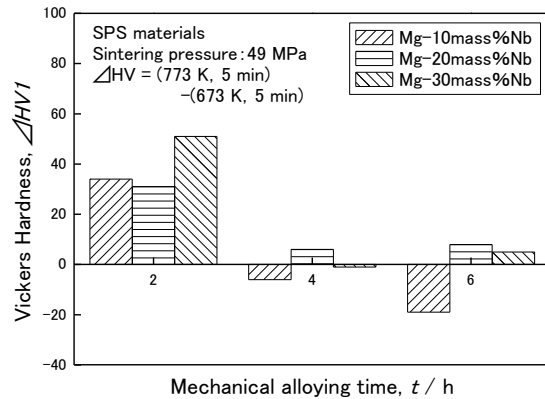


Fig. 6 Comparison of vickers hardness of SPS materials sintered 5 min at between 773 K and 673 K (773 K × 5 min – 673 K × 5 min).

Fig. 7 に Mg-10Nb をそれぞれ MA 処理 2, 4, 6 h から得られた MA 粉末を焼結温度 673 K×5 min の条件で作製したバルク材の X 線回折結果を示す。Mg, Nb, NbH, NbO₂ および NbH₂ は各 MA 処理時間で同定された。MA 処理 2 h で同定された Nb は、MA 処理 4 h および 6 h では同定されなかった。

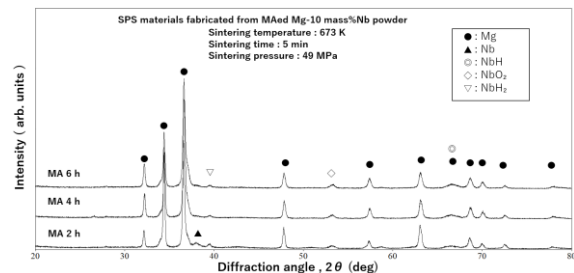


Fig. 7 X-ray diffraction patterns of SPS materials fabricated from MAed Mg - 10 Nb powder (673 K×5 min).

Fig. 8 に MA 処理 2, 4, 6 h から得られた Mg-10Nb の MA 粉末を焼結条件 773 K×5 min で作製したバルク材の X 線回折結果を示す。各 MA 処理時間で Mg, NbH および NbO₂ が同定された。MA 処理 2 h で同定された Nb は、MA 処理 4 h および 6 h では同定されなかった。また、MA 処理 2 h では MgO が同定され、MA 処理 4 h では C が同定された。MgO は強化相であるため、硬さに影響を及ぼすことが考えられる。

焼結温度を高くした時、Mg-10Nb は、全ての MA 処理時間で NbH₂ が消失し、NbO₂ が同定された。MgO は MA 処理 2 h で、C は MA 処理 4 h で同定された。焼結温度は、分散強化の観

点から MgO が同定される 773 K 以上が効果的であると考えられる。また、NbH₂ は消失し NbO₂ が同定されたことから、NbH₂ より NbO₂ の方が安定相であることが示された。

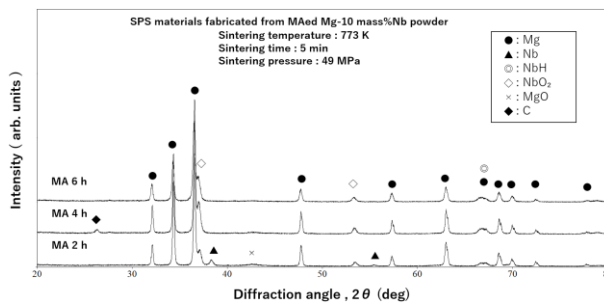


Fig. 8 X-ray diffraction patterns of SPS materials fabricated from MAed Mg – 10 Nb powder (773 K×5 min).

Fig. 9 にバルク材中の NbO₂ の生成量とバルク材の硬さとの関係を示す。Mg-10Nb は、焼結温度 773 K の全ての MA 処理時間で NbO₂ が生成されず、硬さは各 MA 処理時間でそれぞれ 40, 50, 56 HV を示した。一方で 773 K では、MA 処理 2, 4, 6 h でそれぞれ 14, 27, 30% の生成量を示し、硬さは 74, 44, 37 HV を示した。以上の結果から、NbO₂ の生成量に対してバルク材の硬さに顕著な変化が無く、明瞭な相関関係は認められなかった。Mg-20Nb および Mg-30Nb のバルク材は、焼結温度 773 K でも NbO₂ が生成されたが、NbO₂ の生成量と硬さとの間に明瞭な相関関係は認められなかった。これらの結果から、特定の条件を除き NbO₂ はバルク材の硬さにプラスの効果を及ぼさないことが明らかとなった。

一方で、各 Nb 添加量、MA 処理 2 h、焼結温度 773 K のバルク材は、NbO₂ の生成量が増加すると硬さが高くなる傾向を示した。これは、Nb および MgO の影響であると考えられる。しかし、MgO は焼結温度が 773 K であれば MA 処理 4 h および 6 h でも同定されているため、硬さへ及ぼす MgO の影響は Nb の影響と比較して小さいと考えられる。したがって、Mg-Nb の硬さをさらに向上させるには、Nb をより多く分散させる必要があると考えられる。

Nb と O が反応する時、生成する安定相は Nb₂O₅ である⁶⁾。しかし、X 線回折で示したように Nb₂O₅ は同定されなかった。これは焼結中に生成した Nb₂O₅ が Mg の存在によって還元され、NbO₂ が生成されたことが考えられる。また、プロセス条件によっては生成した NbO₂

がさらに還元され、Nb が生成されたことが考えられる。

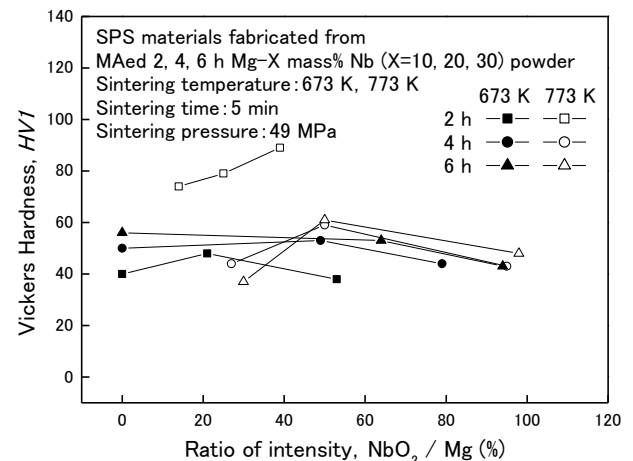


Fig. 9 Relationship between ratio of intensity NbO₂ and Vickers hardness of SPS materials fabricated from MAed 2, 4, 6 h, Mg – x Nb (x=10, 20, 30) powders (673 K, 773 K×5 min).

4. 結言

MA-SPS プロセスで Mg に高融点金属 Nb を添加したバルク材を作製し、硬さと構成相を調べた。

最も高い硬さは Mg-30Nb、MA 処理 2 h、焼結条件 773 K×5 min のプロセス条件で得られ、89 HV を示した。Nb の分散および MgO の生成が硬さに影響を及ぼすことが明らかとなった。添加した Nb は、MA-SPS プロセス中に Nb₂O₅ が生成し、その後、還元反応によって NbO₂ が生成し、さらに還元反応によって Nb が生成された可能性がある。

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) 日本機械学会：JSME テキストシリーズ，機械材料学，184-185
- 3) 志村偉織，久保田正広：日本大学第 55 回学術講演会公演概要，(2022)，21-24
- 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.
- 6) 馬場利一，今川耕治，木内俊二：日本鋳業会誌，81 巻 920 号，(1965)，30-34