

加熱処理した Mg-Nb 合金の硬さおよび構成相

日大生産工(院) ○志村 偉織 日大生産工 久保田 正広

1. 緒言

Mg に重希土類元素を添加した Mg-20 mass% Gd (以下 mass%省略) 523 K : 引張強さ 306 MPa) 合金および Mg-20 Tb (523 K : 引張強さ 280 MPa) 合金は, Y および Nd が含まれる WE5A (523 K : 引張強さ 225 MPa) 合金と比較して耐熱性に優れ, 実用化されている^{1, 2)}。これらの Mg 合金は, レアアースを含むためコストが高く, レアアースを添加しない耐熱 Mg 合金の開発が望まれている。

著者らは Mg と添加元素の融点差および低比重に着目し, 一般的に知られている高融点金属 (融点, 比重) の, 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) の中から Nb を選択し添加元素とした。Mg-Nb 合金は, Mg と Nb の融点差から溶解鑄造法での作製が困難なため, 粉末冶金法の適用を検討した。

粉末冶金法は, 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, Mg-Nb 合金の作製が幅広い組成で可能である。本研究では, 2 種類以上の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, 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³⁾。

単一の粉末を攪拌・混合・粉砕するプロセスは, メカニカルミリング (Mechanical Milling : MM) であり, MM-SPS プロセスを用いて Pure Mg の高硬度化を示した研究が報告されている⁴⁾。

SPS とは, MA 処理によって作製した MA 粉末を固化成形するプロセスである。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⁾。

既報⁶⁾では, Mg-Nb 合金を MA-SPS プロセスで作製し, 硬さおよび構成相を明らかにした。例えば, 硬さは Mg-10Nb, MA 処理 6h, 焼結温度 673 K および焼結保持時間 5 min で, 同条件で作製した Pure Mg より 20 HV 程度増加した 58 HV を示した。構成相は NbO₂ が同定され, 構成する酸素は, MA 処理時に潤滑助剤として添加したステアリン酸が由来である。ここで, MM 処理 32 h で作製した Pure Mg バルク材を 523 K で 8 h 加熱すると, 91 HV を示し, その硬化能は Δ43 HV で MgO の生成が重要と報告⁷⁾されている。したがって, 加熱処理を行い MgO が生成出来れば, 高硬度化が得られると考えられる。

本研究では, MA-SPS プロセスで作製した Mg-Nb 合金⁸⁾に対して加熱処理を行い, 硬さおよび構成相への影響を調べることを目的とした。また, 比較材として Pure Mg についても同様の手順でバルク材を作製し, 加熱処理を行った。

2. 実験方法および材料評価

出発原料として Pure Mg (純度 99.9%, 平均粒子径 169 μm) 粉末および Pure Nb (純度 99.9%,

平均粒子径 74 μm) 粉末を用いた⁶⁾。組成は、 Mg-xNb ($x=0, 10, 20, 30$) とし、合計 10 g になるように精密天秤で粉末を秤量した⁶⁾。秤量した粉末を、工具鋼製容器に工具鋼製ボール 70 個およびステアリン酸と共に装入し、振動型ボールミル装置で MM および MA 処理を 2, 4 および 6 h と変化させ MM および MA 粉末を作製した⁶⁾。

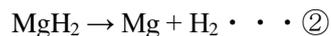
作製した MM および MA 粉末を、SPS 装置を用いて固化成形(バルク材 ($\phi 20 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$)) した⁶⁾。焼結条件は、加圧力を 49 MPa 一定とし、673 K \times 5 min とした⁶⁾。

各バルク材を、空気炉を用いて 523 K で 24 h おきに 120 h まで加熱後、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。

120 h 加熱処理した各バルク材の構成相を X 線回折で同定した。管球 $\text{CuK}\alpha$ 線, 管電圧 40 kV, 管電流 40 mA, 回折速度 1.66×10^{-2} $^\circ/\text{s}$, 回折角度 $2\theta = 20^\circ \sim 80^\circ$ で行った。

3. 実験結果および考察

Fig. 1 に各 MM 処理時間から作製した Pure Mg 粉末を、673 K \times 5 min で固化成形後、加熱処理温度 523 K で 120 h まで加熱したバルク材の硬さを示す。MM 処理 2 h のバルク材は 24 h 加熱中に破損し、硬さを計測することが出来なかった。この原因は、加熱前のバルク材に含まれていた水素が、加熱中に Mg と固相反応し MgH_2 を生成したと考えられる。化学反応式を①に示す。ここで、水素はステアリン酸の構成元素である。次に、生成した MgH_2 は、長時間の加熱によって Mg と水素ガスに固相分解したと考えられる。この化学反応式を②に示す。



MM 処理 4 および 6 h のバルク材では 110 HV 程度を示し、加熱処理前より 40 HV 程度増加した。各バルク材の硬さは、48 h の加熱までは緩やかに増加したが、72 h 以上の加熱ではその傾向は認められなかった。硬さが増加した原因は、 MgO が生成したためと考えられる。 MgO の生成経路は、Mg と空気中およびステアリン酸中の酸素との固相反応が考えられる。

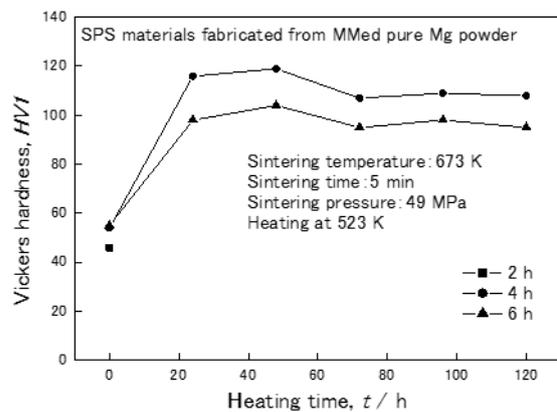


Fig. 1 Vickers hardness of SPS materials (673 K \times 5 min) fabricated from MMed pure Mg powder heated from 0 to 120 h at 523 K.

Fig. 2 に 523 K で 120 h 加熱後の Pure Mg バルク材の X 線回折結果を示す。各 MM 処理時間で Mg, MgH_2 , MgO および Mg(OH)_2 が同定された。 MgO は、加熱中に空気中およびステアリン酸中の酸素と反応し、生成したと考えられる。 MgH_2 は、①および②式から、加熱中に生成した MgH_2 がそのまま同定されたとは考えづらく、加熱後の冷却中に再び Mg と固相反応し生成したと考えられる。すなわち、 MgH_2 は可逆性を有することが示唆された⁸⁾。

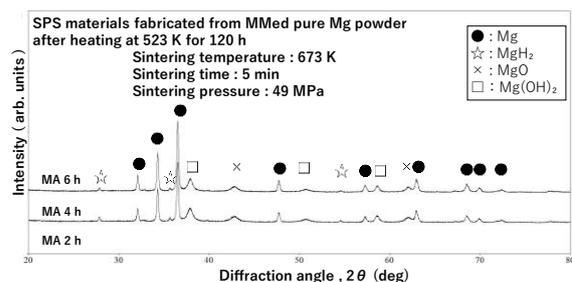


Fig. 2 XRD patterns of SPS materials fabricated from MMed Pure Mg powder after heating at 523 K for 120 h (673 K \times 5 min).

Fig. 1 から、MM 処理 4 h で作製した Pure Mg バルク材を 523 K で 48 h 加熱すると、ピーク硬さは 119 HV を示し、その硬化能は $\Delta 63$ HV であった。ここで、遊星型ボールミルを適用した MM-SPS プロセスによって高硬度を示す Pure Mg を創製した研究では⁷⁾、MM 処理 32 h で作製した Pure Mg バルク材を 523 K で 8 h 加熱すると、ピーク硬さは 91 HV を示し、その硬化能は $\Delta 43$ HV であった⁷⁾。これは、加熱処理時間の経過に伴って固相反応が進行し、生成した MgO が強化相として働くと結論づけられた

7)。MgO は、潤滑助剤として MM 処理時に使用したステアリン酸の酸素とマトリックスが加熱中に固相反応し、生成したことが報告されている⁷⁾。また、MgO の生成量はステアリン酸量に依存することも明らかにされている⁹⁾。硬化能は、本研究で作製した Pure Mg バルク材の方が高い値であったことから、強化相である MgO の生成は、加熱処理時間が MM 処理時間よりも重要であると示唆された。

その他の要因として、遊星型および振動型ボールミルの特性の違いが挙げられる。振動型ボールミルから作製した Pure Mg バルク材と、遊星型ボールミルより作製された Pure Mg バルク材の特性を比較検討した研究¹⁰⁾では、MM 処理 4 h の粉末を SPS 装置で固化成形することで、最も高い硬さ 60 HV が得られ、遊星型ボールミルで MM 処理 32 h で作製した粉末から作製したバルク材の硬さ 51 HV よりも 9 HV 高い結果が報告されている¹⁰⁾。したがって、硬さの観点では、遊星型ボールミルよりも振動型ボールミルの方が優れていると考えられる。

Fig. 3 に各 MA 処理時間から作製した Mg-20 Nb 粉末を、673 K×5 min で固化成形後、熱処理温度 523 K で 24 h おきに 120 h まで加熱したバルク材の硬さを示す。24 h 加熱後の硬さは、各 MA 処理時間でそれぞれ 52, 44, 45 HV を示した。MA 処理 2 h のバルク材は加熱処理前より 5 HV 程度増加したが MA 処理 4 および 6 h のバルク材は 10 HV 程度減少した。各 MA 処理時間で、24 h から 48 h までの加熱でバルク材の硬さは緩やかに増加したが、48 h 以上の加熱ではその傾向は認められなかった。ここで、MA 処理 2 h のバルク材の硬さは、48 h までの加熱で緩やかに増加した。硬さの増加は、MgO の生成が考えられる。

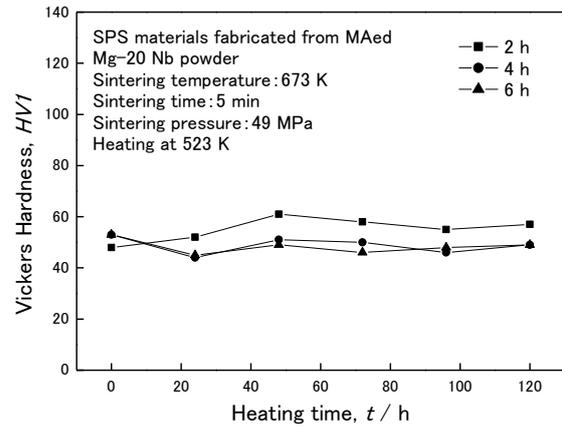


Fig. 3 Vickers hardness of SPS materials (673 K × 5 min) fabricated from MAed Mg-20 Nb powders heated from 0 to 120 h at 523 K.

Fig. 4 に 523 K で 120 h 加熱後の Mg-20Nb バルク材の X 線回折結果を示す。各 MA 処理時間で Mg, MgH₂, MgO, Mg(OH)₂, NbO₂ および C が同定された。NbO₂ の回折強度は、MA 処理時間を長くすると高くなる傾向を示した。一方で、MgO および Mg(OH)₂ の回折強度は低下する傾向を示した。ここで、Mg および Nb の硬さは、それぞれ 33 HV および 85 HV と知られている¹¹⁾。これらの硬さの差から、MA 処理時間を長くすると Nb が Mg より優先的に微細化され、酸素と反応する表面積が増加することが考えられる。したがって、NbO₂ の生成量は MA 処理時間に依存することが示唆された。

Table 1 に各条件で作製した Mg-Nb の加熱処理前後の構成相を示す。加熱処理によって、各条件で MgO, Mg(OH)₂ および NbO₂ が生成し、Nb は消失する傾向を示した。これらの化合物は、加熱処理によって、空気中およびステアリン酸中の酸素と、Mg および Nb が固相反応することで生成したと考えられる。

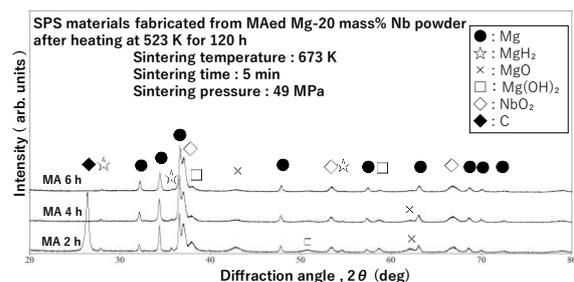


Fig. 4 XRD patterns of SPS materials fabricated from MAed Mg-20 Nb powder after heating at 523 K for 120 h (673 K×5 min).

4. 結 言

MA-SPS プロセスで作製した Mg-Nb 合金の硬さおよび構成相に及ぼす加熱処理の影響を調査した。また、MM-SPS プロセスで作製した Pure Mg バルク材の硬さおよび構成相に及ぼす加熱処理の影響を調査した。

MA 処理 6 h の Mg-10 Nb バルク材を 523 K で 48 h 加熱すると、最も高い 79 HV を示し、MgO および NbO₂ が生成した。同様の条件で、MA 処理 6 h の Pure Mg バルク材を加熱処理すると 104 HV を示し、MgO の生成が高硬度化に寄与した。硬さは、Pure Mg に比べて Mg-Nb の方が低い値となった。これは、NbO₂ が生成したことで MgO の生成量が低下したためと考えられる。

MA 処理 6 h の Pure Mg バルク材を加熱処理すると最大の 119 HV を示し、MgO の生成が高硬度化に寄与した。遊星型ボールミルで作製された Pure Mg バルク材よりも高い値を示し、加熱処理時間が重要と示唆された。

参考文献

- 1) 鎌土重晴, 岩澤秀, 大内清明, 小島陽, 二宮隆二: 軽金属, 42 (1992), 727-733.
- 2) ASM International: Magnesium and Magnesium Alloys, (1999), 243.
- 3) 久保田正広: 軽金属, 67 巻, 6 号 (2017), 243-250
- 4) 伊野宮匠, 久保田正広: 軽金属, 72 巻, 4 号, (2022), 127-132.
- 5) 久保田正広, 萩野敏基: 軽金属, 69 巻, 4 号, (2019), 242-248.
- 6) 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
- 7) 久保田正広, 萩野敏基: 軽金属, 69 巻, 10 号, (2019), 485-492.
- 8) 伊野宮匠, 久保田正広: 軽金属, 73 巻, 2 号, (2023), 59-61.
- 9) 久保田正広, 萩野敏基: 軽金属, 70 巻, 10 号, (2020), 547-554.
- 10) 伊野宮匠, 久保田正広: 軽金属, 72 巻, 4 号, (2022), 127-132.
- 11) 依田連平: 日本機械学会会報, 3 巻, 8 号, (1964), 415-431.

Table 1 Constituent phases of each bulk material before and after heating identified by X-ray diffraction.

Nb (mass %)	10		20		30	
	As-SPS ⁶⁾	523 K × 120 h	As-SPS ⁶⁾	523 K × 120 h	As-SPS ⁶⁾	523 K × 120 h
2	● ▲ □		● ▲ □	● ◇ □ ◎ ☆ × ◆		
4		● ◇ □ ◎ ☆ ×			● ▲ ◇	● ◇ □ ◎ ☆ ×
6	● ◇		● ◇	● ◇ □ ◎ ☆ ×		

● = Mg	▲ = Nb	◇ = NbO ₂	□ = Mg(OH) ₂	☆ = MgH ₂	× = MgO	◆ = C
--------	--------	----------------------	-------------------------	----------------------	---------	-------