MM-SPS プロセスで作製したマグネシウムの熱的安定性

久保田 正広¹・萩野 敏基²

Journal of The Japan Institute of Light Metals, Vol. 69, No. 10 (2019), 485–492

© 2019 The Japan Institute of Light Metals

Thermal stability of magnesium fabricated by combination of mechanical milling and spark plasma sintering

Masahiro KUBOTA¹ and Toshiki HAGINO²

Pure magnesium powders together with 0.5 g of process control agent were mechanically milled (MM) using a planetary type of ball mill with different processing times. MMed powders were consolidated into bulk materials by the spark plasma sintering (SPS). Changes in hardness and solid-state reactions of the SPS materials before and after isochronal and isothermal heating at 473 K, 523 K and 573 K have been examined by hardness measurements and an X-ray diffraction. Enhanced hardness was observed in the SPS materials fabricated from MMed 32 h powder after heating at 523 K for 8 h. The value of Vickers hardness in the SPS materials during heating at 523 K increased from 48 to 91 HV, suggesting that hardening ability was 43 HV. Solid-state reaction was clearly observed in all SPS materials fabricated from MMed powders produced with the different MM time after heating at 473 K, 523 K and 573 K. The contribution for enhancement of hardness in the SPS materials was attributable from formation of MgO, MgH₂, and Mg(OH)₂, typically from MgO. The thermal stability of pure magnesium can be improved by MM-SPS process.

(Received March 29, 2019 Accepted August 20, 2019)

Keywords: magnesium; powder metallurgy; mechanical milling; spark plasma sintering; solid-state reaction

1. 緒 言

地球温暖化対策推進法で示された低炭素社会を構築するために、輸送機械産業においては、燃費向上を目的として構造材料の軽量化が進められている。実用金属材料中、密度が最も小さく、比強度および比剛性に優れるマグネシウム合金が注目されているが、鉄鋼材料やアルミニウム合金と比較して、強度や剛性だけでなく耐熱性も低いため構造材料としての適用が制限されている。

マグネシウムの強度特性および耐熱性を改善する方法として溶解鋳造法によるレアメタルとの合金化と析出硬化を組み合わせる手法^{1),2)}が、Rokhlinによって詳細に報告³⁾されている。日本では、1950年代にセリウム (Ce) を添加した Mg–Ce 合金の析出硬化が報告⁴⁾されており、1970年代に大森らによって Mg–Ce 合金の析出組織について電子顕微鏡による直接観察が実施されている^{5),6)}。近年では、重希土類元素のガドリニウム (Gd)^{7),8)}、テルビウム (Tb)⁷⁾ またはジスプロシウム (Dy)⁸⁾ を含むマグネシウム合金で優れた時効硬化特性が得られること、523 K までの耐熱性が飛躍的に改善されることが報告^{7),8)}されている。例えば 523 K に

おける Mg–20 mass%Gd 合金 (引張強さ: 306 MPa, 耐力: 236 MPa)^{7),8)}、Mg–20 mass%Tb 合金 (引張強さ: 280 MPa, 耐力: 228 MPa)⁷⁾ および Mg–20 mass%Dy 合金 (引張強さ: 275 MPa, 耐力: 201 MPa)⁸⁾ の引張強さおよび耐力は、既存の耐熱マグネシウム合金として知られている Mg–Y–Nd 系の WE54A 合金 (引張強さ: 225 MPa, 耐力: 170 MPa)⁹⁾ より優れた値を示している。また、Mg–Gd 系および Mg–Dy 系合金ヘイットリウム (Y) およびネオジム (Nd)¹⁰⁾ の複合添加、そして Nd とジルコニウム (Zr) の複合添加¹¹⁾ は、耐熱性をさらに高めることが報告^{10),11)} されている。しかし、レアメタルを用いたこれらの合金化はコストが高く、かつ長期的な元素戦略の視点に立つとレアメタルフリーのマグネシウム合金の開発が望まれている。この観点から、合金開発に関する概念が小島によってまとめられており¹²⁾、最近では、Mg–Zn–Ca 系合金¹³⁾ および Mg–Al–Ca 系合金^{14)–17)} が低コスト化や難燃性の観点から注目されている。これらの合金では、過飽和固溶体からの析出により規則的な G. P. ゾーンが形成され^{14),15)}、特に、Mg–3.6Al–3.3Ca–0.4Mn (mass%) 合金では、押出まま材 (623 K) でも、ナノサイズの Al–Ca 系板状析出物および Al–Ca–Mn 系球状析出物が複相組織を呈し、それら

¹ 日本大学生産工学部機械工学科 (〒275–8575 千葉県習志野市泉町1–2–1) Department of Mechanical Engineering, College of Industrial Technology, Nihon University (1–2–1 Izumi-cho, Narashino-shi, Chiba 275–8575)

² 日本大学大学院生産工学研究科機械工学専攻 (習志野市) [現在: 東芝プラントシステム株式会社] Graduate School of Industrial Technology, Nihon University (Narashino-shi, Chiba) [Present: Toshiba Plant Systems & Services Corporation]

* 責任著者 E-mail: kubota.masahiro@nihon-u.ac.jp

の強化相により、室温でレアメタルを含む合金と同等以上の引張強さ420MPa、耐力410MPaが得られている¹⁸⁾。

一方で、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) を組み合わせた粉末冶金法のMM-SPSプロセスにより合金元素を添加せずに高硬度かつ熱的安定性に優れた純アルミニウム^{19), 20)} および純チタン^{21)~23)} が創製できることが報告されている。高機能化されたこれらの特性は、MM処理の際に軽金属粉末が容器内へ過度に固着する焼付きを防止、かつ緩和するためにミリング助剤 (Process Control Agent: PCA) として添加されているステアリン酸 ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$) が重要な役割を担っている。すなわち、ユビキタス元素で構成されているステアリン酸は、MM処理中に母材である軽金属粉末中に微細かつ均一に分散し、MM処理中または、その後の熱処理によって固相反応が誘起され、強化相が *in situ* 生成されることに起因している^{20)~24)}。さらに、活性なアルミニウムやチタンでは、粉末の表面に形成されている酸化膜がMM処理中に微細に粉碎され、母材中に均質に分散させることも可能である。したがって、MMプロセスによって、軽金属粉末に対して分散強化を発現できる条件が整うことで、高温強度の改善が図られる可能性を秘めている^{20)~24)}。

MMプロセスによって高機能化された粉末の固化成形には、従来の熱間押出加工、ホットプレス焼結法や熱間等方圧焼結法と比較して、火花放電による放電衝撃圧とジュール熱の両方によって低温、かつ短時間でのバルク化が達成できるSPSプロセスが注目されている^{25)~27)}。得られるバルク材の最終形状は、焼結に使用する黒鉛金型の形状に制約を受けるが、MMプロセスで得られた粉末が有する微細な結晶粒および分散する粒子の粗大化を抑制した固化成形が可能である^{25)~27)}。さらに、焼結中に固相反応が誘起され、強化相が *in situ* 生成することも期待できる^{20)~24)}。

既報²⁸⁾ では、MM-SPSプロセスを純マグネシウムに適用し、MMプロセス条件と作製したバルク材の硬さとの関係を構築し、AZ31マグネシウム合金O材と同等レベルの硬さを得るためのMM-SPSプロセス条件を明らかにした。特に、MM処理によって純マグネシウム粉末に導入できる転位量²⁸⁾ と冷間加工によって板材に導入された転位量²⁹⁾ に限界があること、粉末冶金法から作製された粉末²⁸⁾ と溶解鋳造法から作製された板材²⁹⁾ に対する加工硬化の割合は同レベルであることが示されている。すなわち、転位の導入が可能なプロセスとして知られているMM処理や冷間加工による強加工を施しても、純マグネシウムの加工硬化による硬さの向上の割合は、小さいことが示唆されている。

また、これまでに粉末冶金法で作製した純マグネシウムの熱的安定性を評価した報告は、著者の知る限り見当たらない。したがって、本研究では既報²⁸⁾ で見出された最適なPCA添加量0.50gに着目し、MM-SPSプロセスを純マグネシウムに適用し、作製したSPS材をまずはじめに熱処理によって固相反応が誘起するかどうかを調べた。次にSPS材の熱処理に対する熱的安定性の評価を硬さ試験から試みた。最後に、SPS材の熱的安定性と固相反応によって生成する化合物相に及ぼすMM処理時間の影響を調査した。すなわち、本研究の目的はMM-SPSプロセスで作製した純マグネシウムの熱的安定性とプロセス条件との関係を構築することである。

2. 実験方法

2.1 供試材の作製

本研究では、既報²⁸⁾ と同様の純マグネシウム粉末 (純度99.91%, 平均粒子径 $384.5\mu\text{m}$) を使用し、精密天秤により25.0g、さらにPCAとして添加するステアリン酸を0.50g秤量し、これらの粉末と直径10mmの高クロム鋼製ボール400gを内容量500mLの高クロム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アルゴン (純度: 99.99%, 酸素<5ppm, 窒素<5ppm) ガス雰囲気とした。MM処理には遊星型ボールミル (Fritsch, P-5) を用い、公転速度200rpmで2h, 4h, 8h, 16h, 32hおよび64h処理した²⁸⁾。

得られたMM粉末は、SPS装置 (住友石炭鉱業(株), SPS-1050) を用いて固化成形した。作製条件は、既報²⁸⁾ で示した通りである。すなわち、外径50mm×内径20mm×高さ40mmの黒鉛金型にMM粉末4gを装入し、チャンバー内の真空度を20Pa程度に保ち、黒鉛パンチで圧力15.4kNを加えて、焼結温度723K、昇温速度1.25K/s、保持時間180sで高さ約8mmのバルク (SPS) 材を作製した。また、カーボン紙を黒鉛金型の内部に設置し、離型剤として使用した。

各SPS材の熱的安定性を評価するために電気炉を用いて大気中で、473K, 523Kおよび573Kの3条件で熱処理した。熱処理時間は、0.5hから最大8h保持した。

2.2 材料特性の評価

SPS材の化合物相は、X線回折装置 (株) 島津製作所, XRD-610) を用いて同定した。測定は、CuK α 線 ($\lambda=1.54056\text{\AA}$) を用いて管電流60mA、管電圧40kVで回折速度 $1.66\times 10^{-2}^\circ/\text{s}$ および回折角度 2θ が $20\sim 80^\circ$ の範囲で行った。SPS材の加圧面をエメリー紙で研磨後、さらにバフ研磨し、測定に供した。SPS材の硬さは、加圧面をエメリー紙で研磨後、バフ研磨し、ビッカース硬度計 (株) アカシ, HV-115) を用いて、荷重1kg、保持時間20sで10ポイント測定した。測定した10ポイントの上位1ポイント、下位1ポイントの値を除いた8ポイントの平均値を硬さとした。SPS材の組織は、エメリー紙で研磨後、バフ研磨し、腐食液 (蒸留水: 90%, 硝酸: 10%) でエッチングし、光学顕微鏡 (オリンパス(株), BX60M) で観察した。

3. 実験結果

3.1 等時加熱の影響

Fig. 1に各SPS材を473K, 523Kおよび573Kで等時加熱 (1h) 後、硬さを室温で測定した結果を示す。なお、横軸のAs-sinteredと473Kに連続性はない。加熱前のMM 2hおよびMM 8h SPS材の硬さは、MM処理をしていない純マグネシウム粉末から固化成形したSPS材よりも低い値を示したが、MM 4h, MM 16h, MM 32hおよびMM 64h SPS材は、高い値を示した²⁸⁾。MM 16h, MM 32hおよびMM 64h SPS材の加熱前の硬さに顕著な差は認められなかった。これらの結果は、既報²⁸⁾ でも示されているように、MM処理による純マグネシウム粉末へのひずみの導入が小さいこと、さらに、導入されたひずみがSPS焼結中に回復することに起因している²⁹⁾。473Kにおける加熱により、各SPS材の硬さは加熱前と比較して高い値を示した。加熱温度523Kでは、MM 32h SPS材の硬さが加熱前と比較して約2倍の86 HVを示し

た。一方、加熱温度 573 K では、各 SPS 材の硬さは 523 K と比較して軟化傾向を示した。各 SPS 材の硬さの測定誤差は、 ± 8 HV 以内であった。

硬さが最も顕著に増加した MM 32 h SPS 材の各温度における等時加熱 (1 h) に対する X 線回折パターンを Fig. 2 に示す。粉末および加熱前の SPS 材では、純マグネシウムからの回折ピークのみが同定³⁰⁾された。一方、473 K、523 K および 573 K で加熱した SPS 材は、いずれもマグネシウム以外の回折ピークが認められ、それらは MgO ³¹⁾、 MgH_2 ³²⁾ および $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ³³⁾ と同定された。これらの結果から等時加熱中に固相反応が誘起され、生成した化合物によって硬さが増加したと考えられる。さらに、回折ピーク強度は、

$\text{MgH}_2 < \text{Mg}(\text{OH})_2 < \text{MgO}$ の順に高くなっている。この結果は、主に MgO の生成が硬さへ寄与していることを示唆しているが、詳細な検討が必要である。また、加熱温度を変化させても回折パターンは、ほぼ同様のプロファイルが得られており、固相反応による生成物は加熱温度 (加熱 1 h) に依存しないことも示唆された。

MgH_2 の生成は、MM 処理中に純マグネシウム粉末とステアリン酸を構成している水素との間で固相反応が誘起することに起因していると考えられる。また、加熱前の SPS 材では純マグネシウム粉末の表面に形成されていると推測される酸化膜 MgO および $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が同定されていなかった。したがって、ステアリン酸に含まれる酸素および水素が MM 処理中に粉末内部に取り込まれ、その後の焼結によって得られた SPS 材を加熱することによって固相反応が誘起され MgO および $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が生成したと考えられる。一方、 MgO および $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の生成は大気中に含まれる水分によって形成される可能性も考えられる。この推測を検証するためにステアリン酸を添加せずに純マグネシウム粉末の MM 処理を試みたが、粉末が容器内に固着し、健全な粉末を作製することができなかった。したがって、この推論の検証を行うことができなかった。しかし、MM 処理前の純マグネシウム粉末から同条件で作製した SPS 材を同条件で加熱しても化合物は生成されなかったことから、固相反応によって生成するこれらの化合物の構成元素の供給源はステアリン酸であると断定できる。すなわち、 MgO 、 MgH_2 および $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の生成には、水素や酸素を含むステアリン酸を伴った MM-SPS プロセスおよびその後の加熱が必要であることが明らかとなった。

各 MM 処理時間によって作製された SPS 材を各温度で等時加熱 (1 h) 後に固相反応により生成する化合物相を X 線回折で同定した結果を Table 1 に示す。加熱温度 473 K および 523 K に関して、MM 2 h、MM 4 h および MM 64 h SPS 材は、

Fig. 1 Changes in Vickers hardness for SPS materials fabricated from mechanically milled pure Mg powder with addition of 0.50 g PCA after isochronal heating at various temperatures for 1 h.

Fig. 2 X-ray diffraction patterns recorded from SPS materials fabricated from mechanically milled 32 h pure Mg powder with addition of 0.50 g PCA after isochronal heating at various temperatures for 1 h.

Fig. 3 Optical micrographs showing microstructure of SPS materials fabricated from mechanically milled 32 h pure Mg powder with addition of 0.50 g PCA after isochronal heating at various temperatures for 1 h: (a) as-sintered, (b) 473 K, (c) 523 K and (d) 573 K.

Table 1 Summary for constituent phases identified by X-ray diffraction in SPS materials fabricated from mechanically milled pure Mg powder with addition of 0.50 g PCA after isochronal heating at various temperatures for 1 h.

Heating temp. (K)	Mechanical milling time (h)					
	2	4	8	16	32	64
as-SPS	Mg					
473	Mg, MgO, MgH ₂ Mg(OH) ₂					
523	Mg, MgO, MgH ₂ Mg(OH) ₂					
573	Mg, MgO, MgH ₂ Mg(OH) ₂					

純マグネシウム以外にMgOおよびMgH₂が生成されていた。一方、MM 8h, MM 16hおよびMM 32h SPS材は、純マグネシウム、MgO, MgH₂のほかにMg(OH)₂の生成が認められた。また、573 Kで加熱したMM 2h, MM 4h, MM 8h, MM 16hおよびMM 64h SPS材は、純マグネシウム、MgOおよびMgH₂で構成されていたが、MM 32h SPS材は、473 Kおよび523 Kで加熱したSPS材と同様にMg(OH)₂の生成も認められた。いずれのSPS材からも共通の化合物としてMgOおよびMgH₂の生成が認められたことから、硬さへの寄与は、MgOおよびMgH₂が支配的と考えられる。さらに、これらの結果は、MM処理時間と熱処理温度により、Mg(OH)₂の生成の有無を制御できることを示唆している。また、MM処理が長時間

のSPS材ほど硬さは、高い値を示すと予測したが、MM 32h SPS材よりもMM 64h SPS材の方が低い値を示した。詳細な理由については不明だが、Table 1よりMM 32hとMM 64hの構成相の違いからMg(OH)₂の有無が関与していることが考えられる。

Fig. 3に等時加熱（1h）後のMM 32h SPS材の組織を光学顕微鏡で観察した結果を示す。加熱前のSPS材（a）は、全体がコントラストのない組織を呈していた。しかし、473 Kで加熱するとコントラストが現れ、白い領域以外に黒い領域が観察された。加熱温度523 Kでは、黒い領域がさらに広範囲で認められ、加熱温度573 Kでも523 Kと同様の組織が観察された。マイクロビッカース硬度計を用いて白い領域と黒い領域のそれぞれの硬さを測定した結果、白い領域は50 HV前後を示し、黒い領域は100~200 HVを示した。これらの結果から、それぞれの領域は、白い部分がマトリックスの純マグネシウムで、黒い部分が固相反応によって生成した化合物相に対応していると推察した。この結果は、加熱温度が上昇するにつれて、固相反応が促進され、より多くの化合物相が生成していることを示唆している。電子線マイクロアナライザーを用いたSPS材表面の元素分析や定量分析および透過型電子顕微鏡を用いた構造解析が今後の課題である。

3.2 等温加熱の影響

3.1節から明らかになった硬さの値が最も顕著に増加した523 Kで等温加熱後、室温で硬さを測定した結果を**Fig. 4**に示す。なお、横軸のAs-sinteredと473 Kに連続性はない。MM

2h SPS材は、0.5hでピーク硬さ37HVを示し、その後、硬さは一定値を示した。この値は、MM処理前の純マグネシウムから作製したSPS材よりもわずかに高い値である。MM 4h SPS材は、加熱1hでピーク硬さ50HVを示し、その後、緩やかに軟化した。一方、MM 8h、MM 16 hおよびMM 64 h SPS材は、加熱2hでピーク硬さを示し、その後、顕著な軟化傾向は認められなかった。最も顕著な硬化挙動を示したのは、MM 32h SPS材で、加熱1hで86HVを示し (Fig. 1), その後、緩やかに硬さは高くなり、8hでピーク硬さ91 HVを示した。この値は、同温度 (523 K) で時効したWE54A 合金⁹⁾の時効硬化能 (約 $\Delta 20$ HV) より高い ($\Delta 43$ HV)。また、WE54A 合金⁹⁾は、明瞭な過時効を示すが、本研究で作製したSPS材は、加熱時間が経過しても8hまでは顕著な軟化が認められず、優

Fig. 4 Changes in Vickers hardness for SPS materials fabricated from powders produced by different mechanically milled time with addition of 0.50 g PCA as a function of heating time at 523 K.

れた熱的安定性を示した。加熱温度473 Kおよび573 Kでの等時加熱に対する硬さの変化は、Fig. 4と同様の傾向を示した。

明瞭な硬化挙動を示したMM32 h SPS材の等温加熱 (523 K) 後のX線回折パターンをFig. 5に示す。加熱前の粉末およびSPS材では、純マグネシウムのみが同定³⁰⁾された。一方で、0.5h加熱されたSPS材では、純マグネシウムの回折ピーク以外に MgO ³¹⁾、 MgH_2 ³²⁾ および $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ³³⁾ の回折ピークが同定された。特に、 MgO からの回折ピーク強度は、他の化合物の回折ピーク強度より高かった。また、加熱時間が長くなるにつれて MgH_2 および $\text{Mg}(\text{OH})_2$ からの回折ピーク強度が高くなった。しかしながら、硬さの値は MgH_2 および $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の回折ピーク強度に対応した増加は認められなかった。したがって、Fig. 4に示した硬化挙動の主な要因は、固相反応によって生成する MgO が支配的であると考えられる。

4. 考察

4.1 加熱に伴う化合物の生成量

3.1節および3.2節にそれぞれ示した等時加熱および等温加熱の結果からSPS材の硬化現象は、固相反応によって生成する化合物の寄与が明らかにされた。各反応生成物が硬さに寄与する割合を定量的に見積もった結果をFig. 6に示す。まず、Fig. 6(a)に各SPS材の等温加熱 (523 K) 後に生成した MgO のX線回折ピーク強度を純マグネシウムの回折ピーク強度で除した値を回折ピーク強度比として示す。この回折ピーク強度比 (強度比) を相対的な MgO の生成量と仮定した³⁴⁾。ここで MgO ($2\theta=42.916^\circ$, (200)) と純マグネシウム ($2\theta=36.619^\circ$, (10 $\bar{1}$ 1)) のそれぞれの回折ピーク強度は最も相対強度が高い角度を選択した。MM 2h SPS材は、0.5hの加熱で強度比3.2%を示したが、その後、強度比は、0%であった。一方、MM 4hおよびMM 64h SPS材は、0.5hの加熱以後、強度比は一定値 (約5%) を示し、MM 8hおよびMM 16h

Fig. 5 X-ray diffraction patterns recorded from SPS materials fabricated from mechanically milled 32h pure Mg powder with addition of 0.50 g PCA after isothermal heating at 523 K up to 8h.

Fig. 6 X-ray intensity ratios of SPS materials fabricated from mechanically milled pure Mg powder with addition of 0.50 g PCA after heating at 523 K up to 8 h: (a) MgO, (b) MgH₂ and (c) Mg(OH)₂.

SPS材は、0.5hの加熱後、強度比は約10%を示した。特に、MM 32h SPS材は、0.5hの加熱で強度比26.1%を示し、その後、わずかに増加し、8hの加熱で31.5%を示した。高い強度比を示したMM 8h SPS材およびMM 32h SPS材は、Fig. 4に示したように優れた硬化能（MM 8h SPS材： $\Delta 32$ HV, MM 32h SPS材： $\Delta 43$ HV）が得られている。ここで、MM処理時間を変化させて作製したSPS材でも同時に強度比が高いほど、加熱に対する硬化能も優れていた。

次に、Fig. 6(b)に各SPS材の等温加熱（523 K）後に生成

したMgH₂のX線回折ピーク強度（ $2\theta=27.946^\circ$, (110)）を純マグネシウムの回折ピーク強度（ $2\theta=36.619^\circ$, (10 $\bar{1}$ 1)）で除した値を回折ピーク強度比（強度比）として示す。この回折ピーク強度比を相対的なMgH₂の生成量と仮定した³⁴⁾。回折ピーク強度の取り扱いは、MgOの時と同様に最も相対強度が高い角度を選択した。MM 2h, MM 4hおよびMM 8h SPS材は、加熱時間に関わらず、強度比0%を示した。固相反応によって生成した化合物をまとめたTable 1に示したように、X線回折パターンからはMgH₂の生成が認められているが、MgH₂からの回折ピーク強度がマグネシウムの回折ピーク強度と比較し、非常に小さい値を示したため、生成量としては0として見積もられている。MM 16hおよびMM 64h SPS材は、1hの加熱以後、強度比は一定値（約5%）を示した。一方、MM 32h SPS材は、加熱時間が長くなるほど、強度比が大きくなり、8hの加熱で8.2%を示した。

最後に、Fig. 6(c)に各SPS材の等温加熱（523 K）後に生成したMg(OH)₂のX線回折ピーク強度（ $2\theta=38.016^\circ$, (101)）を純マグネシウムの回折ピーク強度（ $2\theta=36.619^\circ$, (10 $\bar{1}$ 1)）で除した値を回折ピーク強度比（強度比）として示す。この回折ピーク強度比を相対的なMg(OH)₂の生成量と仮定した³⁴⁾。回折ピーク強度の取り扱いは、MgOの時と同様に最も相対強度が高い角度を選択した。MM 2h, MM 4h, MM 8h, MM 16hおよびMM 64h SPS材は、MgH₂と同様に回折ピーク強度がマグネシウムと比較して非常に小さかったために、生成量は0として見積もられた。一方で、MM 32h SPS材は、加熱時間が長くなると共に強度比が高くなり、8hの加熱で13.5%を示した。

MgH₂およびMg(OH)₂の生成量が0と見積もられたSPS材でも、Fig. 4に示したように等温加熱に対して硬化現象が認められていることから、硬化現象を発現させた主要因は固相反応によって生成されるMgOに起因していると考えられる。また、Fig. 6(a)~(c)の結果からMgO, MgH₂およびMg(OH)₂の同時生成によって硬化現象がもたらされた可能性が示されており、硬化現象との関係について詳細を調べる必要がある。

4.2 等温加熱に対する高硬化化

これまでに報告^{1)~3), 7)~18)}されている耐熱性に優れた時効硬化型マグネシウム合金の中で、ここでは一例としてMg-15Gd (mass%)合金の473 Kでの時効硬化曲線³⁵⁾をFig. 7に示し、本研究で作製したSPS材と比較する。ただし、Mg-15Gd (mass%)合金の時効硬化挙動は、過飽和固溶体から相分解に伴う熱活性化過程で生じる析出をベースにした硬化現象であり、一方、本研究の硬化挙動は加熱中に熱力学的に安定な化合物相を固相反応によって生成することで生じる硬化現象であるため、単純な比較はできない。合金鑄塊を773 Kで溶体化処理後、水焼入れ状態の硬さは60 HVを示し、ピーク硬さは約60時間で得られ、その値は105 HVを示していることから時効硬化能は45 HVである。一方で、本研究でMM-SPSプロセスから作製したSPS材では、Fig. 1から473 Kで加熱したMM 2h, MM 4h, MM 16hおよびMM 32h SPS材の硬さは、加熱前のSPS材と比較してそれぞれ約5 HV高い値を示し、MM 8hおよびMM 64h SPS材では、それぞれ約15 HV高い値が得られた。したがって、溶解鑄造プロセスで作製されたMg-15Gd合金より硬化能は低かった。し

Fig. 7 Age-hardening curve of Mg-15 mass%Gd alloy after solution treated at 773 K in a sulfur atmosphere for 2 h and then was quenched in water, then ageing at 473 K.³⁵⁾

かし、Fig. 4に示した523 Kでの等温加熱後の硬さでは、MM 32h SPS材が1hの加熱で86 HVを示し、その後、緩やかに硬さは上昇し、8hの加熱で最高硬さ91 HVを示したことから固相反応による硬化能は43 HVである。前述した時効硬化能³⁵⁾と本研究で得られた硬化能は、本研究の加熱温度が50 K高いにもかかわらず、同程度の硬化能を示した。これは、本研究で作製したSPS材が固相反応を誘起する温度が一般的な時効温度(423 Kや473 K)と比べて高いことが本研究より示され、熱的安定性を考えた場合、MM-SPS材に熱処理を施した方が優位性を示す結果となっている。さらに、ピーク硬さに到達する時間も溶解鑄造プロセスと時効熱処理を組み合わせで作製されたMg-15Gd合金³⁵⁾より本研究で作製した材料の方が一桁以上短く、熱処理時間を大幅に短縮できる可能性が示された。さらにMg-15Gd合金³⁵⁾ではピーク硬さに達した後、過時効を示すが、本プロセスで作製したSPS材は高融点(3125 K)のMgOが固相反応で生成するため、これらが熱的に安定なことから8hまで過時効を示さない。

WE54A合金⁹⁾との比較では、本研究で作製したバルク材の523 Kでの硬化能は、同温度(523 K)で時効したWE54A合金⁹⁾の時効硬化能(約 $\Delta 20$ HV)より2倍以上高い値($\Delta 43$ HV)を示した。また、同温度で時効したWE54A合金⁹⁾は、10h以上の熱処理で硬化現象が開始するが、本研究で作製したSPS材は短時間(1h)の加熱で硬化現象が認められている。さらに、WE54A合金⁹⁾は、明瞭な過時効を示すが、本研究で作製したSPS材は、加熱8hまで顕著な軟化が認められず、優れた熱的安定性を示している。一般的に過飽和固溶体からの相分解に伴う熱活性化過程で生じる析出の場合、時効時間の経過とともに過時効する。これは、析出物が時間経過とともに粗大化し、オロワン強化機構が働かなくなることが要因の一つとして知られている。本研究結果をこの内容で説明した場合、MgOの融点が高いため時効時間の経過とともにMgO粒子の大きさが粗大化しないことが考えられる。

したがって、MM-SPSプロセスで作製したSPS材に加熱を施した加工熱処理によって固相反応が誘起され、それに伴って生じる硬化挙動は、硬化能、ピーク硬さに達する時間および過時効現象が生じないといった既存の溶解鑄造法と加工熱

処理を組み合わせたプロセスでは得られない特異な現象を発現することが明らかとなり、優れた熱的安定性を示す材料が創製できる可能性が示された。過飽和固溶体からの析出による時効硬化挙動と固相反応により生成する化合物による硬化挙動は、同じ固相-固相による相変態をベースにしているが、各分散相のサイズや熱的安定性には大きな違いがあると考えられ、透過型電子顕微鏡を用いた詳細な組織観察が今後の課題である。

5. 結 言

本研究では熱的安定性に優れた純マグネシウムを創製することを目的に、MM処理の際にミリング助剤として安価かつユビキタス元素であるステアリン酸を0.50 g添加²⁸⁾し、各MM処理時間から得られたMM粉末をSPS装置により固化成形した²⁸⁾。作製したSPS材に対して種々の熱処理を行い、硬さ試験、X線回折および光学顕微鏡による組織観察を行った結果、以下の知見を得た。

(1) 各SPS材を加熱することによって硬化現象が発現した。特に、MM 32h SPS材を523 Kで加熱すると8hでピーク硬さを示し、その値は91 HVを示し、その硬化能は $\Delta 43$ HVであった。この値は、耐熱性に優れたマグネシウム合金として知られているWE 54A合金⁹⁾やMg-15Gd合金³⁵⁾の時効硬化能より高いレベルであった。

(2) 各SPS材の硬さは、等時加熱中に短時間でピーク硬さに達し、8hまで加熱しても過時効を示さず、優れた熱的安定性を示した。

(3) MM-SPSプロセスで作製したSPS材を加熱することで固相反応が誘起され、生成した化合物相(MgO, MgH₂, Mg(OH)₂)の寄与によって硬化現象がもたらされた。等時加熱および等温加熱で発現した硬化現象は、MgOによる寄与が最も大きかった。

以上の結論から、純マグネシウムにMM-SPSプロセスを適用することによって、加熱中に時効硬化を発現させ高温特性を大幅に改善できることが示された。

参 考 文 献

- 1) L. L. Rokhlin: Phys. Met. Metallogr., **54** (1982), 96-100.
- 2) L. L. Rokhlin: Phys. Met. Metallogr., **55** (1983), 98-103.
- 3) L. L. Rokhlin: Magnesium Alloys Containing Rare Earth Metals, Taylor & Francis, (2003), 97-157.
- 4) 諸住正太郎: 名古屋工業技術試験所報告, **2** (1953), 255-260.
- 5) 大森梧郎, 松尾 茂, 麻田 宏: 軽金属, **20** (1970), 490-497.
- 6) G. Omori, S. Matsuo and H. Asada: JIM, **16** (1975), 247-255.
- 7) 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.
- 8) 岩澤 秀, 根岸祐司, 鎌土重晴, 小島 陽, 二宮隆二: 軽金属, **44** (1994), 3-8.
- 9) ASM International: Magnesium and Magnesium Alloys, (1999), 243.
- 10) 根岸祐司, 岩澤 秀, 鎌土重晴, 小島 陽, 二宮隆二: 軽金属, **44** (1994), 549-554.
- 11) 根岸祐司, 西村卓寛, 岩澤 秀, 鎌土重晴, 小島 陽, 二宮隆二: 軽金属, **44** (1994), 555-561.
- 12) 小島 陽: 軽金属, **58** (2008), 526-548.
- 13) K. Oh-ishi, R. Watanabe, C. L. Mendis and K. Hono: Mater. Sci. Eng. A, **526** (2009), 177-184.
- 14) J. Jayaraj, C. L. Mendis, T. Ohkubo, K. Oh-ishi and K. Hono: Scr. Mater., **63** (2010), 831-834.
- 15) S. W. Xu, K. Oh-ishi, S. Kamado, F. Uchida, T. Homma and K. Hono: Scr. Mater., **65** (2011), 269-272.

- 16) T. Nakata, T. Mezaki, R. Ajima, C. Xu, K. Oh-ishi, K. Shimizu, S. Hanaki, T. T. Sasaki, K. Hono and S. Kamado: *Scr. Mater.*, **101** (2015), 28–31.
- 17) 野本朝輝, 柏瀬早季子, 中川恭輔, 久澤大夢, 寺田芳弘: *日本金属学会誌*, **82** (2018), 94–101.
- 18) S. W. Xu, K. Oh-ishi, S. Kamado, H. Takahashi and T. Homma: *Mater. Sci. Eng. A*, **542** (2012), 71–78.
- 19) M. Kubota: *J. Alloys Compd.*, **434–435** (2007), 294–297.
- 20) 久保田正広: *軽金属*, **62** (2012), 424–428.
- 21) 大野卓哉, 久保田正広: *軽金属*, **59** (2009), 659–665.
- 22) 大野卓哉, 久保田正広: *粉体および粉末冶金*, **57** (2010), 327–332.
- 23) 大野卓哉, 久保田正広: *軽金属*, **60** (2010), 647–653.
- 24) 久保田正広: *粉体および粉末冶金*, **64** (2017), 265–274.
- 25) 鴫田正雄: *粉体工学会誌*, **30** (1993), 790–804.
- 26) 大森 守: *粉体および粉末冶金*, **45** (1998), 1055–1060.
- 27) 大森 守: *まてりあ*, **39** (2000), 54–57.
- 28) 久保田正広, 萩野敏基: *軽金属*, **69** (2019), 242–248.
- 29) S. Hwang, C. Nishimura and P. G. McCormick: *Mater. Sci. Eng. A*, **318** (2001), 22–33.
- 30) JCPDS: 35–0821, International Centre for Diffraction Data, (1999), Mg.
- 31) JCPDS: 45–0946, International Centre for Diffraction Data, (1999), MgO.
- 32) JCPDS: 12–0697, International Centre for Diffraction Data, (1999), MgH₂.
- 33) JCPDS: 07–0239, International Centre for Diffraction Data, (1999), Mg(OH)₂.
- 34) C. Suryanarayana and M. G. Norton: *X-Ray Diffraction A Practical Approach*, Plenum Press, (1998), 223–226.
- 35) J. K. Zheng, R. Luo, X. Zeng and B. Chen: *Mater. Des.*, **137** (2018), 316–324.