研 究

Mg₂Si 粒子添加によるマグネシウム基複合材料の作製およびその機械的特性荻沼 秀樹^{☆1}, 近藤 勝義^{☆2}, 住田 雅樹^{☆2}, 湯浅 栄二^{☆3}^{☆1} 武蔵工業大学大学院工学研究科, 〒158-8557 世田谷区玉堤 1-28-1.^{☆2} 東京大学先端科学技術研究センター, 〒153-8904 目黒区駒場 4-6-1.^{☆3} 武蔵工業大学工学部機械工学科, 〒158-8557 世田谷区玉堤 1-28-1.Mechanical Properties of Magnesium Composite Alloy with Mg₂Si DispersoidsHideki Oginuma^{☆1}, Katsuyoshi Kondoh^{☆2}, Masaki Sumida^{☆2} and Eiji Yuasa^{☆3}^{☆1} Graduate School of Engineering, Musashi Institute of Technology, 1-28-1 Tamazutsumi Setagaya-ku, Tokyo 158-8557.^{☆2} RCAST, University of Tokyo, 4-6-1 Komaba Meguro-ku, Tokyo 153-8904.^{☆3} Faculty of Engineering, Musashi Institute of Technology, 1-28-1 Tamazutsumi Setagaya-ku, Tokyo 158-8557.

Received December 27, 2004

SYNOPSIS

Mg-Si alloys have high potential as heat resistant light metals because Mg₂Si dispersoids exhibit a high melting temperature, low density, low thermal expansion coefficient, and a reasonably high elastic modulus.

In this study, Mg₂Si compounds are formed in the solid-state by spark plasma sintering process, in employing the elemental powder mixture of Mg-33.33 mol% Si. The magnesium composite alloys including a large amount of Mg₂Si particles were fabricated. The relative density of the composite alloys decreases with increase in the amount of Mg₂Si particles because the dispersoids cause not only pores at primary particle boundaries, but poor sinterability between magnesium alloy powder due to their thermal stability. The elastic coefficient, however, increases in increasing the Mg₂Si content of the composite alloys.

KEY WORDS

magnesium silicide, Mg₂Si, magnesium composite, elastic coefficient

1 結 言

Mg-Si 系平衡状態図上に存在する化合物, マグネシウムシリサイド(Mg₂Si)はMg合金と比較して剛性, 硬さなどの機械的特性に優れ, また低熱膨張率を有している¹⁾. このような特徴を利用してMg合金中にMg₂Si粒子を均一に分散させることでクリープ特性が向上する²⁾といった報告もある. また鋳造プロセスではAS系合金³⁾に代表されるように1%程度のSi添加によって高温下で長時間使用しても, 粒界にMg₂Si粒子が存在することでhcp-Mg結晶粒の粗大化を阻止する効果があり, Mg合金の耐熱性向上が期待できる. さらに最近では, 粉末冶金プロセスにより作製したMg₂Si焼結体はステンレス鋼を凌駕する優れた耐腐食性を有することが報告されており⁴⁾, その特性を利用してMg₂Si皮膜形成によるMg合金の耐腐食性向上といった表面改質プロセスに関する研究が行われている⁵⁾. 一方, MgへのSiの溶解度は0.003 at.%以下と極めて小さいため, 従来の溶解・鋳造法によってMg合金中に多量のSiを固溶することは困難である. ゆえに鋳造法でMg-Si

合金を作製した場合には, 粗大成長したMg₂Si粒子が合金自身の耐力のみならず延性をも低下させる. このような製法に起因する課題に対して, 非溶解法の一つである粉末冶金法によるMg₂Si粒子分散型Mg基複合材料の創製および組織制御に関する研究が行われている. 例えば, 固相合成と熱間押出法による複合化⁶⁾や急冷凝固法⁷⁾, メカニカルアロイング法⁸⁾などを利用し, Mg₂Si微細粒子を固溶限以上にMg合金中に均一分散させることで高強度化あるいは高剛性化を実現している.

一方, Hall-Petchの式に代表されるようにMg合金の力学特性に影響を及ぼす主因子として素地の結晶粒があり, Equal-Channel-Angle-Extrusion (ECAE)や反復式塑性加工, 押出加工や圧延, 引き抜きといった塑性加工法を利用した結晶粒微細化によるMg合金の高強度化はこれまでに数多く検証されている⁹⁻¹²⁾. またMg₂Si粒子分散型Mg基複合材料の機械的特性の向上においては, 素地中の分散粒子径やその含有量も重要な組織パラメーターである. しかしながら, 粉末冶金法に

よってMg-Si混合粉末からMg₂Siを固相合成するには約89.2 kJ/mol¹³⁾の発熱反応を伴うため、微細なMg結晶粒の粗大化・粒成長を助長するといった問題が生じる。

そこで本研究では、放電プラズマ焼結法によってMg-Si混合粉末から固相合成によってMg₂Si粒子を作製し、これをAZ31マグネシウム合金粉末に添加することでMg₂Si粒子分散型Mg基複合材料の作製を試みた。その際のMg₂Si粉末の粒子径および添加量が複合材料の特性に及ぼす影響について検討した。

2 実験方法

出発原料として純Mg粉末(純度99.9%, $D_{50}=111.5\mu\text{m}$)とSi粉末(純度99.9%, $D_{50}=21.2\mu\text{m}$)を準備し、Mg-33.33mol% Siの組成に配合した後、放電プラズマ焼結法(Spark Plasma Sintering: 以下SPSと示す)を用いて固相温度域で両者を反応させることでMg₂Siの合成を行った。前述の通り、Mg₂Siの合成においては発熱反応を伴うことから、本研究で用いたMg-33.33mol% Si混合粉末の示差熱量分析を行うことでMg₂Siの合成に適切な焼結温度を推定した。熱分析結果の一例をFig.1に示す。818 K付近から発熱反応が開始しており、863 Kで発熱ピークを迎えて約903 KでMg₂Si合成は終了したものと考えられる。そこで本結果よりSPSにおける焼結温度を893 Kとした。なお、ここで用いたSPS装置は住友石炭鉱業(株)製放電プラズマ焼結装置SPS-1030Sであり、カーボン金型の内径は120 mm、焼結時の加圧力は5 MPa、焼結時間は600 s、真空度は約10 Paとした。得られたMg₂Si焼結体について縦型ロールミルを用いて機械的に粉碎・篩粉して平均粒子径の異なる2種類のMg₂Si粉末粒子を準備した。微細粒子($D_{50}=1.28\mu\text{m}$)をS_Mg₂Siと記し、粗大粒子($D_{50}=27.8\mu\text{m}$)をL_Mg₂Siとした。得られたMg₂Si粒子とAZ31Dマグネシウム合金粉末(公称組成96%Mg-3%Al-1%Zn, $D_{50}=196\mu\text{m}$)をAZ31-5, 10, 15, 20 vol% Mg₂Si組成となるように混合し、SPSにより種々の温度にて焼結を行った。その際、カーボン金型の内径を60 mm、加圧力20 MPa、真空度10 Paとし、昇温速度0.17 K/s一定と

Fig.1 DSC thermogram of Mg-33.33mol%Si powder mixture.

して所定の焼結温度まで加熱した後に各温度で600 s保持した。得られた焼結体について光学顕微鏡による組織観察、アルキメデス法による密度測定などを行い、また機械的特性の評価には3点曲げによる抗折試験を実施して焼結体の弾性係数を算出した。

3 実験結果および考察

まず、SPS法によってMg-33.33mol% Si混合粉末から作製したMg₂Si焼結体についてのX線回折による定性分析結果をFig.2に示す。出発原料であるMgおよびSiの回折線は検出されず、全てMg₂Siの回折線で構成されていることから得られた焼結体はMg₂Si単相であり、設定した焼結温度893 Kは適正であるといえる。次に、この焼結体を粉碎して得られたMg₂Si粒子を原料としてAZ31-10vol% Mg₂Si混合粉末を準備し、SPS装置によって焼結を行った際の、焼結温度と焼結体の相対密度の関係をFig.3に示す。なお、比較としてAZ31合金粉末単体での結果も示す。いずれの混合粉末においても焼結温度の上昇に伴い、焼結体の相対密度は増加している。

Fig.2 XRD pattern of sintered Mg-33.33mol%Si.

Fig.3 Dependence of relative density of AZ31 composite alloys on sintering temperature in SPS process.

AZ31合金粉末のみの場合では、773 Kの焼結温度においてほぼ100%の相対密度を達成している。しかしながら Mg_2Si を添加することで焼結体の相対密度は、いずれの温度域においてもAZ31合金粉末単体に対して減少しており、例えば773 KにおいてL- Mg_2Si 粉末では98.6%、S- Mg_2Si 粉末では97.7%であった。これは773 Kの温度域においてはAZ31合金粉末間での焼結は十分に進行するが、AZ31合金粉末と Mg_2Si 粒子間での焼結には不十分であることや Mg_2Si 粒子がAZ31合金粉末に比べて硬質であるために Mg_2Si 粒子を含む混合粉末では密度の向上が図れないと考えられる。また Mg_2Si 粉末の粒子径の影響については、微細なS- Mg_2Si 粉末を用いた場合、相対密度の減少がより顕著である。これは微細な Mg_2Si 粒子を用いることで、隣接粉末との摩擦により混合粉末全体の圧粉性の低下を招き、その結果として相対密度の向上が図れないと考えられる。Fig.4に各焼結体の縦断面方向の組織写真を示す。AZ31合金粉末のみの焼結体では、焼結温度の上昇に伴って加圧方向に対して粉末が軟化により変形し、また粉末間の空隙は減少して緻密化が進行している。一方、 Mg_2Si 粉末を添加した場合には、焼結温度の上昇と共にAZ31合金粉末の変形と粉末間での空隙の減少が上記と同様であるが、AZ31合金粉末の旧粉末粒界に存在する Mg_2Si 粒子間での空隙が確認できる。

Fig.5に焼結温度を773 Kとした場合における焼結体の相対密度と Mg_2Si 粒子の添加量の関係を示す。 Mg_2Si の添加量の増大に伴い、焼結体の相対密度は減少している。特に微細なS- Mg_2Si 粉末を用いることで Mg_2Si 添加量に対する相対密度の減少幅は増大している。これは前述のように、 Mg_2Si 添加

量の増大に伴って硬質な Mg_2Si 微細粒子の摩擦抵抗と圧縮性の低下が主な原因と考えられる。Fig.6に5, 10, 20vol% Mg_2Si を添加した焼結体の組織写真を示す。20vol%の Mg_2Si 粒子を添加した場合であっても、素地を構成するAZ31合金粉末同士が接触した旧粉末粒界では空隙は確認できず、焼結が進行している。他方、特に微細な Mg_2Si 粒子を用いた場合には、AZ31合金の旧粉末粒界において Mg_2Si 粒子が連結したネットワークを形成してAZ31合金粉末間での焼結を阻害していることがわかる。また一部の粒界においては Mg_2Si 粒子が凝集している。このように、焼結体の相対密度の減少や、凝集した Mg_2Si 粒子間での空隙が確認できることから、 Mg_2Si 粒子とMg素地の界面結合状態は非常に軟弱であると考えられる。

Fig.5 Dependence of relative density of AZ31 composite alloys on Mg_2Si content sintered at 773 K.

Fig.4 Optical microstructures of sintered AZ31 and AZ31-10vol%Mg₂Si composite alloys.

Fig.6 Optical microstructures of AZ31 composite alloys with various contents of Mg₂Si particles sintered at 773 K.

焼結温度を 773 K とした際の Mg₂Si 添加量に伴う各焼結体の弾性係数の変化を Fig.7 に示す。Mg₂Si 添加量の増加と共に各焼結体の弾性係数は増加している。これは AZ31 マグネシウム合金のヤング率が約 45 GPa であるのに対して Mg₂Si が 120 GPa と約 3 倍程度の高剛性を有するためと考えられる。図中に AZ31 合金粉末焼結体の実験値から算出した複合則による計算値を示すが、各焼結体の弾性係数は計算値よりも低い値を示しており、上述した Mg₂Si 添加による焼結体の相対密度の減少によるものと考えられる。特に、微細な S_Mg₂Si 粉末を用いた場合には弾性係数は計算値よりも大幅に減少している。これは Fig.6 に示したように Mg₂Si 粒子が AZ31 合金粉末粒界にネットワーク状に形成し、また凝集・偏析を伴って均一分散されない結果、弾性係数の顕著な低下が生じたといえる。

粉末冶金法によって粒子分散型の複合材料の創製を考えた場合、添加粒子を粉末素地中に均一に分散させることが前提であるが、本実験結果のように添加粒子が旧粉末粒界に連結した状態では、焼結体の密度ならびに力学特性の低下を助長する。添加粒子を均一に分散させる手法として、塑性加工を利用した混合粉末の機械的混合法が考えられる。その中でも、プレス加工機を利用した反復式塑性加工法⁹⁾によれば、粉体に対して連続的に塑性加工を施すことで添加粒子を微細化し、同時にそれらを素地中に均一に分散させることが可能である。このような手法を用いることで Mg₂Si 粒子を一様に分散させ、素地との強固な界面状態を維持したまま焼結を行うことで、前述した課題である密度低下ならびに Mg₂Si 粒子の凝集を回

Fig.7 Dependence of elastic coefficient of AZ31 composite alloys on Mg₂Si content.

避することが可能と考えられ、本研究における今後の課題とする。

4 ま と め

Mg 合金に Mg₂Si 粒子を添加することで複合材料を作製した際の、Mg₂Si 粉末の粒子径および添加量が複合材料の特性に及ぼす影響について検討を行い、以下の結論を得た。

- (1) Mg 合金-Mg₂Si 混合粉末を SPS にて焼結を行った際、焼結温度の上昇に伴って焼結体の相対密度は増加した。
- (2) 焼結温度を 773 K とした場合、素地を構成する AZ31 合金

粉末間の焼結は進行したが, Mg_2Si 粒子間およびAZ31粉末間での焼結は進行せず, 焼結体の相対密度は低下した。特に微細な Mg_2Si 粒子を用いる場合, 粒子間の摩擦による圧縮性の低下が更なる相対密度の低下を誘発した。

- (3) Mg_2Si 添加量の増加に伴い, 焼結体の弾性係数は増加したが, 複合材料全体での焼結性が低下するためにその値は計算値よりも減少した。

文 献

- 1) J.Zhang, Z.Fan, Y.Q.Wang and B.L.Zhou: "Microstructural development of Al-15wt.% Mg_2Si in situ composite with mischmetal addition", *Materials Science and Engineering*, **A281**(2000)104-112.
- 2) M.Mabuchi and K.Higashi: "Strengthening Mechanisms of Mg-Si Alloys", *Acta Materialia*, **44**(1996)4611-4618.
- 3) E.Evangelista, E.Gariboldi, O.Lohne and S.Spigarelli: "High-temperature behaviour of as die-cast and heat treated Mg-Al-Si AS21X magnesium alloy", *Materials Science and Engineering*, **A387-389**(2004)41-45.
- 4) K.Kondoh: "Materials processing of high-performance magnesium alloy", *J. JILM*, **54**(2004)187-191.
- 5) T.Serikawa, M.Henmi and K.Kondoh: "Microstructure and Mg concentration of Mg-Si thin film deposited by ion beam sputtering on glass substrate", *J. Vac. Sci. Technol.*, **A22**(2004)1971-1974.
- 6) K.Kondoh, H.Oginuma, R.Tsuzuki and T.Aizawa: "Magnesium Matrix Composite with Solid-state Synthesized Mg_2Si Dispersoids", *Materials Transactions*, **44**(2003)611-618.
- 7) M.Mabuchi, K.Kubota and K.Higashi: "High Strength and High strain Rate Superplasticity in a Mg- Mg_2Si composite", *Scripta Metallurgica et Materialia*, **33**(1995)331-335.
- 8) L.Lu, M.O.Lai and M.L.Hoe: "Formation of Nanocrystalline Mg_2Si and Mg_2Si dispersion Strengthened Mg-Al Alloy by Mechanical Alloying", *NanoStructured Materials*, **10**(1998)551-563.
- 9) S.R.Agnew, J.A.Horton, T.M.Lillo and D.W.Brown: "Enhanced ductility in strongly textured magnesium produced by equal channel angular processing", *Scripta Materialia*, **50**(2004)377-381.
- 10) K.Kondoh and T.Aizawa: "Environmentally Benign Fabricating Process of Magnesium Alloy by Cyclical Plastic Working in Solid-State", *Materials Transactions*, **44**(2003)1276-1283.
- 11) M.T.Pérez-Prado, J.A.del Valle, J.M.Contreras and O.A.Ruano: "Microstructural evolution during strain hot rolling of an AM60 Mg alloy", *Scripta Materialia*, **50**(2004)661-665.
- 12) M.R.Barnett, Z.Keshavarz, A.G.Beer and D.Atwell: "Influence of grain size on the compressive deformation of wrought Mg-3Al-1Zn", *Acta Materialia*, **52**(2004)5093-5103.
- 13) Ed. By A.A.Nayeb-Hashemi and J.B.Clark: *Phase Diagrams of Binary Magnesium Alloys*, ASM, (1988)280.