研 究

バルクメカニカルアロイング法によるマグネシウム複合材料の開発

榎並啓太郎^{☆1}, 藤田 行俊^{☆1}, 本江 克次^{☆1}, 大原 正樹^{☆1}, 五十嵐貴教^{☆1}, 近藤 勝義^{☆2}^{☆1} トピー工業(株), 〒441-8510 豊橋市明海町 1.^{☆2} 大阪大学接合科学研究所, 〒567-0047 茨木市美穂ヶ丘 11-1.

Development of Magnesium Alloy Composites by Bulk Mechanical Alloying Process

Keitaro Enami^{☆1}, Yukitoshi Fujita^{☆1}, Yoshitsugu Motoe^{☆1}, Masaki Ohara^{☆1},
Takanori Igarashi^{☆1} and Katsuyoshi Kondoh^{☆2}^{☆1} TOPY Industries, Limited, 1 Akemi-cho, Toyohashi 441-8510, Japan.^{☆2} Joining and Welding Research Institute, Osaka University, 11-1 Mihogaoka, Ibaraki 567-0047, Japan.

Received December 27, 2007

SYNOPSIS

The new bulk mechanical alloying process (Equal Channel Angular Bulk Mechanical Alloying process: ECABMA) was developed in this research. Magnesium alloy chip (AM60) mixed with 5-weight percent titanium powder was processed into a magnesium composite billet via ECABMA process. The magnesium composite billet was extruded into round bar, and several mechanical properties were investigated. It was found that the ECABMA process was effective for the mechanical fragmentation of the magnesium chip and titanium powder into small pieces and the uniform mixture of their input materials. The extruded composite had micro-scale magnesium grains finely dispersed with refined titanium powders. It had 370 MPa-0.2% proof stress, 400 MPa-tensile strength and 10%-elongation at room temperature. The ECABMA process was effective to increase 0.2% proof stress due to the grain refinement via dynamic recrystallization.

KEY WORDS

bulk mechanical alloying, magnesium alloy composite, extrusion, mechanical properties

1 緒 言

マグネシウムはその比重がアルミニウムの2/3, 鉄の1/4であり, かつ地球上に大量に存在することから, 次世代の軽量構造材料として自動車産業・航空産業等への適用が期待されている。特に, ピストン等のエンジン周り部品の軽量化はエンジン特性の向上, 燃費の改善に極めて効果があり, 部品軽量化の研究開発が盛んに行われている¹⁾。しかし, マグネシウムの縦弾性係数(ヤング率)はアルミニウムの2/3, 鉄の1/5と低いため, 弾性変形が大きく, 曲げ外力に対してたわみ易い。曲げ剛性を大きくするためには, 部品の肉厚を増す必要があり, マグネシウムの軽さのメリットを損なってしまう。また, エンジン周り部品は, 曲げ剛性のほか, 耐熱強度, 耐摩耗性, 耐熱疲労性等の機械的特性に関しても要求仕様があるため, それらの要求を満たすマグネシウム合金の開発は, マグネシウムの特性上極めて困難であった。

そこで, マグネシウム粉末に種々の二次粉末を添加して, メカニカルアロイング法によりマグネシウム基複合材料を作

製し, 強度, 耐摩耗性, ヤング率等の機械的特性を向上させる試みが多く行われている^{2,3)}。例えば, S. Hwangらはマグネシウム粉末にチタン粉末, 炭素粉末を混合し, メカニカルアロイングによる固相合成反応を利用し, マグネシウム基ナノ複合材料を作製している²⁾。しかし, 加工時間の長いこと, 処理量に制限のあること, 材料歩留まりの低いこと等から生産性に問題があった。

生産性向上のため, 塑性加工を利用したバルクメカニカルアロイング法が報告されている^{4,5,6,7)}。小林らは, 塑性加工法によりCu-Ag-Co複合材料を作製し, その有効性を検証している⁷⁾。近藤らは, 小林らの塑性加工法を発展させ, 反復的塑性加工法と呼ばれるバルクメカニカルアロイング法により, 高強度なマグネシウム複合材料を開発した^{8,9)}。この加工法は, 従来のボールミリングによるメカニカルアロイング法と比べ生産効率に優れており, 歩留まりも高い。しかし, この加工法によっても部分的に二次粉末が均一に分散されない等の品質面で課題が残っていた。そこで, 著者らは反復的塑性

Fig.1 Illustrations of Equal Channel Angular Bulk Mechanical Alloying (ECABMA) process.

加工法を改良し、生産性を向上させた新しいバルクメカニカルアロイング法を開発した。本報では、この新しいバルクメカニカルアロイング法により、マグネシウム合金チップにチタン粉末を添加して機械的特性に優れたマグネシウム複合材を作製し、その特性に関する調査結果を報告する。特に、上記の加工条件が組織及び力学特性に及ぼす影響について考察を行った。

2 実験方法

Fig.1 に、今回開発したバルクメカニカルアロイング法 (Equal Channel Angular Bulk Mechanical Alloying Method: 以後、ECABMA 法と略す) の工程図を模式的に示す。原料粉末として、Fig.2 に示すように長さが 2.5 mm 以下のマグネシウム合金チップを用いた。使用したチップは AM60 であり、その化学成分を Table 1 に示す。添加粒子であるチタン粉末は、Fig.3 に示すような粒径が $45\mu\text{m}$ 以下で、純度は 99.9% の粉末を使用した。チタン粉末の混合量は 5.0 重量パーセントとした。マグネシウム合金チップとチタン粉末を混合し、Fig.1 に示す十字の金型に充填した後、①圧入ピンによる押し固め→②直交

押し崩し→③押し固め→④押し崩し→⑤押し固め→⑥押し崩し→⑦押し固め→⑧押し崩し→①押し固めのプロセスを繰り返すことにより、チップに強ひずみ加工を加え、チップを微細に粉砕する。その結果、均質で微細な結晶組織を持つ圧粉

Fig.2 Configurations of the magnesium alloy chips tested.

Table 1 Chemical compositions of magnesium alloy chips tested.

	Al	Zn	Mn	Si	Fe	Cu	Ni	Be	Mg
AM60	6.05	0.01	0.35	0.02	0.002	0.001	0.0007	0.0010	Rem

Chemical compositions (mass%)

Fig.3 SEM image of the titanium powder tested.

Fig.4 Configuration of the magnesium composite billet (whose diameter and length were 35 mm and 80 mm) made by the ECABMA process.

体を作製できる。ここで、押し固め→押し崩しのプロセスをBMA加工1回と数えることにする(Fig.1ではBMA加工を4回行ったことになる)。ECABMA法によればFig.4に示すように、直径35 mm、長さ80 mmの圧粉体を直接作製できる。ECABMA装置の外観をFig.5に示す。上下左右に油圧ジャッキを配置しており、最大60トンの圧縮力で圧入できる。本報ではBMA加工回数Nを40～300回としている。

ECABMA加工により作製した圧粉体をFig.6に示すコンテナに挿入し、直接温間押出を行った。コンテナの内径は37 mm、ダイスの内径は7 mm、10 mmの2種類を用意した。ここで、押出比を次式で定義する。

$$R = (D/d)^2$$

Rは押出比、Dはコンテナの内径、dはダイスの内径である。押出比は、ダイスの内径が7 mm、10 mmのときでそれぞれ28、14となる。本報での押出温度は、350℃とした。直径10 mmの押出丸棒の外観をFig.7に、本報の実験条件をまとめてTable 2に示す。押出材を作製した後、JIS規格に準拠してJIS 14A号引張試験片を押出材より採取し、引張試験を実施した。試験温度は20℃から250℃の間で変化させている。引張試験

Fig.5 Appearance of the Equal Channel Angular Bulk Mechanical Alloying (ECABMA) machine.

Fig.6 Direct extrusion process of the magnesium billet mixed with titanium powder.

Fig.7 Appearance of the extruded round bar (whose diameter was 10 mm) by direct extrusion.

機のストローク速度は、毎分3 mm (歪速度: 0.0014 s^{-1})とした。

3 実験結果

ECABMAプロセスと押出加工により作製したTi粒子分散マグネシウム押出材の組織写真を、Fig.8に示す。ここでは、押出比14、押出温度350℃とした。いずれのマグネシウム合

Table 2 Summary of test conditions (materials, ECABMA and extrusion process).

Materials					ECABMA process				Extrusion process			
Magnesium alloy chip		Titanium powder			Magnesium composite billet			BMA cycles	Inside diameter of container (mm)	Inside diameter of die (mm)	Extrusion ratio	Extrusion temperature (°C)
	Size (mm)	Size (μm)	Purity (%)	Addition (weight%)	Length (mm)	Diameter (mm)	Weight (g)	40~300				
AM60	2.5	45	99.9	5.0	80	35	140		37	7, 10	14, 28	350

(a) ECABMA A 40 cycles

(b) ECABMA A 300 cycle s

Fig.8 SEM images of the microstructures of magnesium composites via ECABMA process.

Fig.9 Changes of tensile properties via ECABMA cycles.

Fig.10 Rotary bending fatigue properties of the magnesium composite via ECABMA process.

金においても動的再結晶による均一な等軸粒が形成されており、平均結晶粒径は、BMA加工回数が40回の場合に $5.5\mu\text{m}$ 、300回にて $1.4\mu\text{m}$ となり、加工回数の増加により結晶粒が微細化した。チタン粉末も加工回数の増加により粉碎されて細かくなることが確認できた。BMA加工回数と常温の強度・伸びの関係をFig.9に示す。加工回数が増加すると、0.2%耐力及び引張強さは上昇した。BMA加工300回で0.2%耐力は370 MPa、引張強さは400 MPaに達している。市販のAZ31押出

材の0.2%耐力が180 MPa程度であることと比べると¹⁰⁾、0.2%耐力は約2倍に増加している。

小野式回転曲げ疲労試験によって、AM60に5 wt% チタン粉末を添加したECABMA押出サンプル(N=300, R=14)の疲労強度を測定した結果を、市販のAZ31押出材の結果と併せてFig.10に示す。市販のAZ31押出材と比べ、サンプルの 10^7 回疲労強度は150 MPaと高い値を示した。5 wt% チタン添加

Fig.11 X-ray micro analyzer (EPMA) image of the magnesium composites (AM60 mixed with 5 wt% titanium powder, BMA 300 cycles, extrusion ratio 28).

マグネシウム押出サンプル(N=300, R=28)のX線マイクロアナライザによるチタン元素面分析結果をFig.11に示す。白い斑点状に撮影されているのがチタン元素である。粒子径が10 μ m以上のチタン粉末も存在するが、2 μ m以下に微細に粉碎されたチタン粉末が均一に分散している。Fig.12にチタン添加マグネシウム押出サンプル(N=300回, R=28)の高温引張試験結果として、横軸に引張試験温度、縦軸に引張強さと絞り率を示す。常温で引張強さ410 MPa、絞り13%であるが、200 $^{\circ}$ Cで引張強さ150 MPa、250 $^{\circ}$ Cで引張強さ65 MPaとなった。

4 考 察

ECABMA加工回数が増加すると、Fig.8に示したようにマグネシウム合金の結晶粒は粒径2 μ m以下まで微細化した。ECABMA加工によりマグネシウム合金チップが微細に粉碎され、かつ強ひずみが増えられたことにより、押出加工による動的再結晶後において結晶粒微細化が達成できたと考えられる。また、二次添加したチタン粉末も、ECABMA加工により微細に粉碎され、Fig.11に示したように粉末径2 μ m以下の粉末を均一に分散させることができた。マグネシウム合金チップ及びチタン粉末の微細化によって、Fig.9に示した通り、ECABMA加工回数が増えると強度が向上したと考えられる。特に、ECABMA加工により、構造設計上重要視される0.2%耐力が大幅に向上する点が注目される。

本報では、AM60チップにチタン粉末を二次添加した結果を報告したが、ECABMA加工においてはチタン粉末以外の様々な粉末を添加することも可能である。マグネシウム合金チップ及び二次添加粉末を適切に選択することにより、耐熱性、ヤング率等の機械的特性を向上させることが可能である。平成18年度より経済産業省の新規産業創造技術開発費補助金を得て、2年間の開発期間でECABMA装置の大型化を推進している。例えば、直径80 mm、長さ200 mmのマグネシウム複合材ピレットを作製するパイロットプラントを設計・製作し、押出加工により直径20 mmの押出素材を作製・評価している。

Fig.12 High temperature tensile test results of the magnesium composite.

5 ま と め

AM60 マグネシウム合金チップにチタン粉末を混合し、バルクメカニカルアロイング法によりマグネシウム複合材ピレットを作製し、さらに押出加工を施したチタン粒子分散マグネシウム合金を作製し、その機械的特性を調べた。その結果を以下に要約する。

- (1) ECABMA加工法は、マグネシウム合金チップ及びチタン粉末の粉碎・微細化及び均質混合に優れた効果を発揮した。
- (2) ECABMA加工回数の増加により、マグネシウム複合材の結晶粒は2 μ m以下まで微細化すると共に、チタン粒子も2 μ m程度にまで均一・微細化した。
- (3) マグネシウムAM60チップにチタン粉末を5重量パーセント添加し、ECABMA加工を300回行った押出素材は、室温にて0.2%耐力370 MPa、引張強度400 MPa、伸び10%の優れた機械的特性を示した。また、回転曲げ疲労試験において 10^7 回疲労強度は150 MPa、250 $^{\circ}$ Cの高温引張試験において引張強度65 MPaの特性を示した。

謝 辞

本報で用いたECABMA装置は、平成16年度NEDO「大学発事業創出実用化研究開発事業」において製作したものである。関係者各位に謝意を表する。

文 献

- 1) A.Tanihata, N.Sato, K.Katsumata, et al.: "Strength Enhancement of Piston Material with Die Casting Process", JSAE Trans., 37 (2006)125-129.
- 2) S.Hwang, C.Nishimura and P.G.McCormick: "Compressive mechanical properties of Mg-Ti-C nanocomposite synthesized by mechanical milling", Scripta Materialia, 44(2001)2457-2462.

- 3) M.O.Lai, L.Lu and W.Laing: "Formation of magnesium nanocomposite via mechanical milling", *Composite Structures*, **66**(2004)301-304.
- 4) T.Aizawa, K.Tatsuzawa and J.Kihara: "Mechano-metallurgical processing for direct fabrication of solid non-equilibrium phase materials", *J. Faculty of Engineering University of Tokyo*, **XLII** (1993)261-279.
- 5) T.Aizawa, J.Kihara and D.J.Benson: "Nontraditional mechanical alloying by the controlled plastic deformation, flow and fracture processes", *Mater. Trans. JIM*, **36**(1995)138-149.
- 6) T.Aizawa, O.Kobayashi, K.Tatsuzawa and J.Kihara: "Net-shape forming of particulate materials by repeated MA-forging", *Advanced in Powder Metallurgy and particulate Materials*, **5** (1995)153-167.
- 7) O.Kobayashi, T.Aizawa and J.Kihara: "High speed, bulk mechanical alloying of Cu/Ag/Co systems", *Mater. Trans. JIM*, **37**(1996)1497-1504.
- 8) K.Kondoh and T.Aizawa: "Environmentally Benign Fabricating Process of Magnesium Alloy by Cyclical Plastic Working in Solid-State", *Mater. Trans.*, **44**(2003)1276-1283.
- 9) K.Kondoh: "High-performance Materials Processing via Repeated Plastic Working", *Journal of the JSTP*, **45**(2004)228-232.
- 10) T.Murai, S.Matsuoka, H.Mukaiyama, et al.: "Development of Magnesium Extrusion Technology", *Journal of the JSTP*, **46** (2005)1156-1161.