研 究

純マグネシウム粉末の圧縮性と焼結性に及ぼす温間成形の影響

岩岡 拓^{☆1}, 中村 満^{☆2}^{☆1} 東京都立産業技術研究センター, 〒115-8586 東京都北区西が丘 3-13-10.^{☆2} 岩手大学工学部, 〒020-8551 盛岡市上田 4-3-5.

Effects of Warm Compaction on Compressibility and Sinterability of Pure Magnesium Powder

Taku Iwaoka^{☆1} and Mitsuru Nakamura^{☆2}^{☆1} Tokyo Metropolitan Industrial Technology Research Institute, 3-13-10 Nishigaoka Kita-ku, Tokyo 115-8586, Japan.^{☆2} Faculty of Engineering, Iwate University, 4-3-5 Ueda, Morioka 020-8551, Japan.

Received October 20, 2010

SYNOPSIS

Warm compaction is known as an efficient way to increase green density, which contributes to increase strength after sintering. In this study, the application of a warm compaction method to the pure magnesium powder was investigated. The compressibility and compaction behavior of pure magnesium powder compacted at various temperatures and pressures were measured. The porosity and ejection stress of the pure magnesium green compacts processed at 373 K under a pressure of 489 MPa were about 0.5 % and 1.4 MPa, respectively. It was found that sintered transverse rupture strength of the warm compacted specimens is higher than that of the cold compacted specimens. The difference in strength between cold and warm compacted specimens increased with increasing sintering temperature. The maximum difference was about 40 MPa. The increase of the sintered strength is considered to be due to the increase in contacting area among the powder particles promoted by the warm compaction. In conclusion, the experimental results showed that the warm compaction method is an effective method to compact a pure magnesium powder into near full density and therefore to increase the sintered strength.

KEY WORDS

warm compaction method, pure magnesium powder, compressibility, compaction behavior, sinterability

1 緒 言

Mg等の活性金属は、その粉末粒子表面に形成される酸化皮膜によって、焼結の進行が阻害されることが知られている¹⁻⁴⁾。従来、それらの活性な金属粉末の成形および焼結には、酸化皮膜の破壊および母相中へ酸化物の分散⁵⁾をねらったホットプレスおよび熱間押し等の強加工が用いられてきた。これらの工法は、アトマイズ法およびMA法等の粉末製造法を併用することで、優れた機械的性質、耐熱性および耐摩耗性等を焼結材料に付与することが可能である⁶⁻¹¹⁾。その反面、常圧焼結法に比べて複雑形状を有する焼結材料が得られにくく、製造コストがかかるため、粉末冶金法本来の特徴を活かしきれない側面を持つ^{8,12)}。また、COP15における温室効果ガス削減の国際公約によって、より一層、環境低負荷かつ高品質な製品を効率よく製造する方法が求められており、Mg, AlおよびTi合金等の軽金属材料による軽量化、高機能化および低コスト化に拍車がかかっている。しかし、通常の粉末冶金法

における純Mg粉末の圧縮成形は、Fig.1に示す通り、純Mg圧粉体の低気孔率を得るためには1000 MPa程度の高い成形圧力を要し、作製された圧粉体内部には、成形圧力の高低に関わらず、圧縮軸に垂直な方向に圧粉体を大きく横切る程のラミネーションクラックがしばしば生じることから、純Mg粉末の圧縮性は著しく乏しい。その結果、得られる焼結体の強度が低いことが問題となっている。

そこで本研究は、Fe系粉末ですでに適用されている温間成形法^{13,14)}に注目した。温間成形法は、上述の強加工に比べて、設備や工程数の点で生産効率がよく、373 K程度の加熱により粉末の圧縮性を高めることから、比較的容易に焼結体の密度および強度特性を向上させることが可能な工法である。したがって、温間成形により、マグネシウムの塑性変形能を高めることで、純Mg粉末の圧縮性が改善される可能性がある。また、非鉄系においては、Al系粉末に温間成形法の適用を検討した報告がいくつかあるが、Mg系粉末に関する報告はほ

Fig.1 Compressibility of pure magnesium powder during cold compaction: (a) Relation between porosity and compacting pressure, (b) Lamination cracks indicated by arrows were observed in pure magnesium green compact that was pressed at 489 MPa.

Fig.2 Schematic illustration of the die assembly used for the warm compaction method.

とんどない。ゆえに、温間成形法を用いて純 Mg 粉末を圧縮成形した後、常圧焼結を行うことで、純 Mg 粉末のパルク化を試み、得られた純 Mg 焼結体の焼結特性について調べ、温間成形法の有効性について検討を行った。

2 実験方法

Fig.2は、温間成形法で用いる成形金型の模式図を示す。粉末および成形金型を加熱するために成形金型側面にバンドヒータを装着してある。供試粉末である純 Mg 粉末の SEM 像を Fig.3に示す。純 Mg 粉末は、中央工産(株)製の粉碎粉(-100 mesh, 99.8%)を用いた。この粉末を黒鉛-有機バインダー系潤滑剤を塗布した成形金型に充填して、293~1075 MPaの成形圧力範囲で圧縮成形することで、純 Mg 圧粉体を作製した。成形方式は、圧粉体の密度分布がより均一となるフローティングダイ方式を採用した。成形温度は、301, 373 および 473 K とし、粉末を直接測温することで制御した。圧粉体の気孔率、抜出力および半径方向の寸法変化を調べることで、純 Mg 粉末の圧縮性を評価した。気孔率は、圧縮軸方向に平行な断面中央の観察画像から求めた。その後、Ar 雰囲気中において、673, 773 および 873 K の各温度で 0.36~18 ks の保持にて常圧焼結を行った。昇温速度および冷却速度は、それぞれおよそ 0.12 K/s および 0.07 K/s であった。得られた焼結体の焼結特性を評価するために、万能試験機 (AG-10TD, (株)島津製作所) を用いて圧縮試験および抗折試験を行った。試験片寸法は、それぞれ $\phi 11.3 \times 14.7 \text{ mm}^3$ および $10 \times 36 \times 6 \text{ mm}^3$ とした。クロスヘッド速度は、1 mm/min とし、試験片が破壊されるまで試験を行った。焼結体の抗折試験後の破面および粉末粒子界面近傍の観察は、SEM (ERA-8900FE, (株)エリオニクス) および EDS (Genesis, アメテック(株)) を用いて行った。

Fig.3 SEM images showing the morphology of the pure magnesium powders.

3 実験結果および考察

3.1 圧縮成形挙動

Fig.4は、純 Mg 圧粉体の気孔率と成形温度の関係を示す。成形圧力が 489 MPa の場合、成形温度が 373 K にて気孔率は著しく減少し、成形圧力が 1075 MP の場合の冷間成形時の気孔率とほぼ同等の値を示した。Fig.5は、各成形条件における純 Mg 圧粉体の圧縮軸方向に平行な断面中央の気孔分布を示す。それぞれの気孔率も図中に示してある。冷間成形を行っ

Fig.4 Relation between porosity of the pure magnesium green compacts and compacting temperature.

Fig.5 The pore distribution of a longitudinal section in the pure magnesium green compacts that was compacted at 489 MPa.

た場合、成形圧力の増加によって20~30 μm の大きさの気孔は減少し、100 μm 程度の比較的大きな気孔がわずかに残存していた。一方、温間成形を行った場合、矢印で示すラミネーションクラックの完全な消失と、成形圧力が低いにも関わらず気孔の著しい減少が観察された。このことから、圧縮性の乏しい純Mg粉末に温間成形を用いることで、Fe系等の金属粉末の常識的な成形圧力に近い500 MPa程度の成形圧力でも圧縮成形が可能であり、その結果、高密度の圧粉体が得られることがわかった。

Fig.6は、純Mg圧粉体の抜出力とスプリングバックの関係を示す。成形温度の上昇に伴って抜出力およびスプリングバックは減少した。成形圧力が1075 MPaの場合、その高圧力によって、圧粉体側面と成形金型内壁との潤滑機能の低下が起り、抜出力はさらに大きくなったと考えられる。成形圧力が489 MPaの場合、抜出力およびスプリングバックの関係

Fig.6 Relation between ejection stress and spring back of the pure magnesium green compacts that were compacted at 489 MPa.

はほぼ直線的であった。抜出力は圧粉体側面と成形金型内壁との間に生じる摩擦力によって決定される圧粉体の抜き抵抗を示す。抜き抵抗の増加要因としてまず金型への焼付きが懸念されたため、圧粉体側面および成形金型内壁の潤滑状態について調べた。その結果、成形温度に関わらず、抜出し後の圧粉体の側面に、圧縮軸方向に沿ってメタルフローが観察された。また、成形金型内壁には、塗布された潤滑剤の一部が粉末粒子間の間隙によってかき取られた様子が見られたが、成形温度の上昇による潤滑剤のかき取られた量や分布への影響はほとんど見られなかった。以上のことから、金型への焼付きに伴う抜き抵抗の増加はなかったと考えられる。したがって、この抜出力は、圧縮成形過程において黒鉛による潤滑機能にはほとんど影響されず、主に、圧粉体に蓄積された弾性エネルギーによって、圧粉体はその半径方向に膨張しようとして生じる成形金型内壁への負荷応力によってもたらされたと考えられる。すなわち、温間成形による抜出力の減少は、圧粉体を成す個々の純Mg粉末粒子に弾性変形ではなく塑性変形が主として起こったことを明示する。

室温から373 Kにおける純Mgの降伏強度の温度依存性は純Feに比べて大きく^{15,16)}、水嶋ら¹⁶⁾によると、純Mg板材の0.2%耐力は39%低下することが報告されている。本実験の純Mg粉末においても、通常の金属粉末成形で得られる圧粉密度と比較して同等あるいはそれ以上の高密度圧粉体が得られることから、その圧縮成形過程は、粉末の再配列などの挙動は最早考えられず、粉末粒子の塑性変形が加工硬化と拮抗して、どこまで気孔を塞ぐように変形できるかどうか依存すると考えられる。また、スプリングバックの低下も、成形温度の上昇によって、圧粉体のヤング率が低下し、降伏強度が低下したため起こったと考えられる。したがって、温間成形によるこれらの挙動は、主として純Mg粉末の降伏強度の温度依存性が影響していると考えられる。

3.2 焼結性

Fig.7は、純Mg焼結体の圧縮強さと気孔率の関係を示す。焼結温度が673Kにおいて、成形温度の上昇に伴い、焼結体の気孔率が減少し、点線に示す通り焼結体の圧縮強さは緩やかに増加した。一方、焼結温度が873Kにおいては、成形温度が301Kでは圧縮強さと気孔率の関係は点線上にあり、圧縮強さは気孔率の影響下にあった。しかし、成形温度が373および473Kでは、その傾向から外れて、実線に示す通り、気孔率のわずかな減少により圧縮強さは大きな増加傾向を示した。この圧縮強さの増加は、気孔による焼結体内部の構造状態よりむしろ粉末粒子同士の結合状態に起因すると推測される。そこで、焼結体の抗折力を調べ、その粉末粒子間の結合力について評価した。Fig.8は、各試料の抗折力を示す。抗折力は焼結を行うことで増加し、焼結温度の増加によってさらに増加した。また、その増加量は冷間成形よりも温間成形の方が大きいことがわかった。したがって、温間成形によって純Mg粉末の焼結が進行し、粉末粒子間の結合力が増加したため、抗折力が増加したと考えられる。

金属やセラミックスでの焼結現象は、体積拡散、表面拡散および粒界拡散によるネックへの物質移動が支配的であり、それぞれの機構に対応した焼結速度式^{17,18)}が考えられている。Kuczynskiのネック成長の式¹⁹⁾、Fickの第1法則にもとづいた拡散の式²⁰⁾ならびに若干の仮定等を用いて、粉末粒度や焼結時間等を含む焼結体の収縮および強度に関する一般式が、渡辺¹⁸⁾により導出されている。この一般式から、例えば、焼結体の抗折力 σ は焼結時間 t の関数として、任意の定数 a および b を用いて簡易的に次式で示される。

$$\sigma = a t^b$$

したがって、理論上、抗折力と焼結時間の両対数プロットは直線関係となる。定数 a は成形条件および焼結条件により決定され、定数 b は拡散機構により決定される。そこで、純Mg粉末の焼結性に及ぼす温間成形の影響についてさらに検討す

Fig.7 Relation between compressive strength and porosity of the pure magnesium sintered compacts.

るため、純Mg焼結体の抗折力と焼結時間の関係を調べた。その結果をFig.9に示す。焼結時間の増加に伴って、成形温度に関わらず抗折力は増加傾向を示した。冷間成形および温間成形の両者における直線の傾きに差はほとんど認められなかった。本実験では、純Mg粉末の粒度分布および粉末形態等の複雑さにより、焼結速度式から焼結機構を詳細に検討するには困難を要するが、その両者には、酸化皮膜を介した同様の機構が働いていたと考えられる。一方、冷間成形の場合に比べて温間成形の場合の方が、全ての焼結時間において抗折力は大きい値を示した。この差は、焼結速度式の関係から定数 a の差に相当し、粉末特性あるいはネック形成にも依存する。したがって、温間成形によって、粉末粒子同士が互いに塑性変形および接触を起こすことで接触面積が増加し、粉末粒子同士の結合部分が拡大したため抗折力が増加したと推測される。

Fig.10は、焼結時間を変化させたときの焼結体の抗折試験後の破面観察結果を示す。冷間成形で焼結時間が短い場合、

Fig.8 Transverse rupture strength of the pure magnesium green compacts and sintered compacts.

Fig.9 Double logarithmic plot of the transverse rupture strength versus the sintering time (Compacting pressure: 489 MPa).

Fig.10 SEM images of the fractured surface of the transverse ruptured specimens.

Fig.11 SEM image showing the neighborhood of the interface between powder particles in magnesium sintered compacts: (a) cold compacted specimens and (b) warm compacted specimens.

その破面は粉末粒子表面がほとんど観察され、粉末粒子の輪郭もわかりやすいため、破壊のほとんどは粉末粒子間で生じたと考えられる。一方、温間成形の場合は、粉末粒子同士の結合が破壊された様子が部分的に観察された。さらに、焼結時間を長くするとその破壊された領域がかなり拡大されていることから、粉末粒子同士の接触面積も増加したと考えられる。Fig.11は、温間成形により圧粉した後、873 Kの焼結温度

で18 ks保持した焼結体の粉末粒子の界面近傍のSEM像を示す。Fig.11 (a)は冷間成形後焼結した試料である。粉末粒子界面に沿って白色物が不連続に観察された。EDS分析の結果、白色物は酸素濃度が高いことから酸化皮膜であると考えられる。粉末粒子間には間隙が多く観察されたことから、粉末粒子同士の接触は良好とは言えない。一方、Fig.11 (b)は温間成形後焼結した試料である。Fig.11 (a)と同様に不連続な酸化物

が観察されたが、粉末粒子間の間隙はほとんど観察されなかった。したがって、Fig.11 (a)と比べて粉末粒子同士の接触も良好であることから、新生面も生じ易く、その結果、抗折力が増加したと考えられる。

純Mg粉末の圧縮成形挙動において、成形温度の上昇に伴う圧縮性向上の主要因は、降伏強度の温度依存性であり、粉末粒子の十分な塑性変形が温間成形によってもたらされたと考えられるが、焼結性においても、その温間成形の効果についてより明確にするために、880 MPaの高圧力成形時の冷間および温間における焼結性の比較を行った。その結果をFig.12に示す。Fig.9と同様に、図中の実線および点線は、それぞれ温間成形および冷間成形した場合の焼結体の抗折力と焼結時間の関係を示す。Fig.9とFig.12を比較すると、Fig.12の成形圧力が880 MPaの場合、冷間および温間の抗折力の差は見られず、冷間成形の場合の直線がそのまま温間成形の場合の直線までシフトしている様子がうかがえる。抗折試験後の破面形態も大きな変化は見られなかったことから、高圧力成形の場合、粉末粒子同士の結合領域は成形温度に関わらずほぼ同等であったと考えられる。換言すると、冷間成形であっても高圧力成形を行うことで、粉末粒子の塑性変形が促され、粉末粒子同士の接触を良好にしたため、温間成形と同等の焼結性が得られたと考えられる。すなわち、純Mg粉末の降伏強度の温度依存性により、成形温度の上昇に伴って粉末粒子の塑性変形を容易にもたらすことが温間成形の効果と結論付けられる。

これらのことから、温間成形法を用いることで、純Mg粉末の焼結は促進されたことが確認された。純Mg粉末の圧縮成形における粉末粒子同士の塑性変形および良好な接触によってその焼結性が向上したことは至極当然でありながら最も重要なことである。それを比較的容易に行うことが可能な温間成形法は純Mg粉末を焼結する上で有効である。

4 ま と め

純Mg粉末の圧縮成形に温間成形法を適用することで純Mg圧粉体を作製し、その圧縮成形挙動および焼結性について評価した結果を以下に要約する。

- (1) 成形温度373 Kにおいて、純Mg粉末の気孔率は著しく減少し、高圧力成形でしか得られない低気孔率を、その約半分の成形圧力で達成することが可能であった。
- (2) 成形温度の上昇に伴って、純Mg圧粉体に生じるラミネーションクラックおよびスプリングバックが抑制された。その結果、圧粉体の抜出力は減少した。これらのことから純Mg粉末の圧縮性は向上した。
- (3) 873 Kで焼結した焼結体の圧縮強さは、673 Kで焼結したものに比べて気孔率に影響されずに、成形温度の上昇に伴って増加した。その増加量はおよそ50 MPaであった。
- (4) 純Mg焼結体の抗折力は、489 MPa成形の場合、冷間および温間の差が見られ、880 MPa成形の場合はその差が見られなかった。したがって、温間成形の効果は、主として純

Fig.12 Double logarithmic plot of the transverse rupture strength versus the sintering time (Compacting pressure: 880 MPa).

Mg粉末の降伏強度の温度依存性による塑性変形能の向上と考えられる。

- (5) 粉末粒子の塑性変形能の向上により、粉末粒子同士の良好な接触が得られ、新生面の生成が促進されたため抗折力は増加したと考えられる。以上のことから、焼結の進行が認められ、純Mg粉末に対する温間成形法の有効性が示された。

文 献

- 1) T. Watanabe and Y. Horikoshi: "The Sintering Phenomenon of Titanium Powders-a Discussion", Int. J. Powder Metall. Powder Technol., 12(1976)209-214.
- 2) M. Ohtsuki and T. Kohno: "Effects of Addition of Sintering Aids on Sintering of Aluminum Containing Powders", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 36(1989)723-726.
- 3) J. Asami: "Compacting Characteristics on Two-step Pressing of Al powder", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 41(1994)131-135.
- 4) Y. Tatsuzaki, N. Momozawa, M. Abe, K. Takagi, and K. Nishiyama: "Mechanical Properties of P/M Mg-Boride Alloys", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 45(1998)430-435.
- 5) R. Irrmann: "Sintered Aluminum with High Strength at Elevated Temperatures", Metallurgia, 40(1952)125.
- 6) K. Nishiyama, T. Nagata, K. Takagi, M. Omori, and S. Umekawa: "Mechanical Properties of Al Based Composites Reinforced with AlB₁₂ and MgB₂", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 41(1994)162-165.
- 7) H. Higuchi, M. Sugamata, and J. Kaneko: "Oxide Dispersed Materials Prepared by Reaction Milling of Al-Li and Al-Li-Mg Alloys with Various Oxides", J. Japan Inst. Metals, 60(1996)1207-1214.
- 8) K. Nishiyama: "Sintering and Tribology of Boride Hard

- Materials", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **43**(1996) 464-471.
- 9) Y. Takeda, K. Akechi, and T. Fujiwara: "Developments of Rapidly Solidified Aluminum Alloys", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **43**(1996)873-878.
- 10) Y. Yoshida, H. Yamada, S. Kamado, and Y. Kojima: "Microstructures and Tensile Properties of ECAE Processed Mg-Al-Zn Alloys", J. Japan Inst. Light Metals, **51**(2001)556-562.
- 11) M. Kamakura, H. Shibata, K. Nishiyama, and K. Tokaji: "Fabrication and Mechanical Properties of Mg-Zn Alloys by Powder Extrusion", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **52**(2005)404-410.
- 12) A. Aruga and H. Katsuta: "Pressureless Sintering of Vanadium Nitride Ceramics and their Properties", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **48**(2001)45-50.
- 13) H.G. Rutz and F.G. Hanejko: Int. J. powder metallurg, **5**(1994) 117-133.
- 14) A. Simchi and G. Veltl: Powder Metall., **46**(2003)159-164.
- 15) K. Ueda, T. Machida, M. Iwakiri, and K. Fukagawa: Hitachi Powders Metals Technical Report, **1**(2002)24-31.
- 16) T. Mizushima, H. Saikawa, and T. Minegishi: Collected Abstracts of the 1990 Spring Meeting of the Japan Inst. Light Metals, (1990)101-102.
- 17) H. Yamamoto: "Compacting and Sintering Properties of Ultra-fine Tungsten Powders", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **17**(1971)198-205.
- 18) T. Watanabe: "Construction of General Equations on Powder Sintering and the Examinations", ZAIKEN, **51**(1995)46-57.
- 19) Powder Metallurgy Technical Society: "Funmatsu Yakin Sosetsu Shoketsukiko", The Nikkan Kogyo Shimbun, LTD., (1964)140.
- 20) S. Morozumi: Physical Metallurgy for Engineers, Agne Technology Centre, (1962)241.