研究論文

Mg-Al-Zn 系素粉末混合物の焼結に及ぼすパルス通電加圧の影響

岩岡 拓¹, 中村 満²¹ 東京都立産業技術研究センター, 〒135-0064 江東区青海 2-4-10.² 岩手大学工学部, 〒020-8551 盛岡市上田 4-3-5.

Effect of Pulse Current Pressure on Sintering of Mg-Al-Zn Elemental Powder Mixtures

Taku IWAOKA¹ and Mitsuru NAKAMURA²¹Tokyo Metropolitan Industrial Technology Research Institute, 2-4-10 Aomi, Koto-ku, Tokyo 135-0064, Japan.²Faculty of Engineering, Iwate University, 4-3-5 Ueda, Morioka 020-8551, Japan.

Received July 25, 2012

ABSTRACT

The method of preparing magnesium-sintered alloy using pulsed current pressure and element powders was studied. Aluminum and zinc are general alloying elements for magnesium die casting. The Mg-Al-Zn powder mixtures were prepared by mixing such element powders, and consolidated by pulsed current pressure. The transverse rupture strength of the sintered compacts was influenced by compacting pressure during the increase of temperature. The sintering property of the compacts was estimated by comparing the transverse rupture strength. The transverse rupture strength of the pure magnesium compacts formed at a uniaxial pressure of 10 MPa during heating was about 2.7 times higher than that of 50 MPa. In other words, it is desirable that the compacting pressure is low when the powder mixtures are heated by pulsed current. The transverse rupture strength of the Mg-Al-Zn compacts prepared by this low compacting pressure was compared with that of as-cast.

KEY WORDS

pulse current pressure, elemental powder mixture, transverse rupture strength, magnesium sintered alloy

1 緒 言

Mg合金は、軽量かつ高比強度であり、軽量性を重視する電子機器の筐体や自動車関連部品に用いられる。その他、制振性^{1,2)}が優れるため、振動を嫌う駆動系部品に用いられる。これらの部品構造の設計は、ダイカスト方案に基づく設計変更や、剛性を確保するための厚肉化やリブ追加による補強が必要な場合がある。したがって、部品の小型化や薄肉化に対応した素材の高強度化は重要である。Mgは、結晶構造に依存するHall-Petch係数が、他の結晶構造の金属に比べて大きく、Mg合金の強度は、結晶粒径に強く依存する^{3,4)}。また、機械的性質を決定する結晶塑性に影響を及ぼす変形双晶の形成もまた結晶粒径に依存する⁵⁻⁷⁾。すなわち、Mg合金の強度向上には結晶粒微細化が有効な手段とされている。

近年、熱間加工による動的再結晶と動的析出を利用した結晶粒微細化等、Mgの本質を活かした、Mg合金の強度、延性、耐熱性、耐食性およびリサイクル性の向上による総合的な高性能化の研究がなされている⁸⁾。特に、急冷凝固粉を用いた粉末冶金法による超高強度かつ延性を持つMg合金が開発さ

れている⁹⁾。Mg焼結合金の作製は、Al等の活性金属と同様に、押出し等の熱間加工が用いられる。この熱間加工は粉末表面の酸化皮膜を破壊すると同時に加工ひずみの導入による結晶粒微細化効果もあることから合理的な作製法であるが、加工方向による形状付与の制限がある。Mg粉末の金型による圧粉成形は、粉末粒子の塑性変形による粉末同士の接触を促進させ、焼結体の強度を増加させるため、高圧力成形あるいは温間成形を行う必要がある¹⁰⁾。しかし、粉末間に残存した酸化皮膜の存在により大幅な焼結性の改善には至っていない。

そこで、Mg粉末の焼結性の改善およびMg焼結合金の作製法としてパルス通電加圧による焼結に注目した。この焼結法は加圧と同時に粉末あるいは粉末を充填した型にパルス電流を直接通電させて、粉末あるいは型の抵抗加熱を利用する加熱効率に優れる焼結法である。したがって、ホットプレス等の外熱式に比べて、生成相や結晶粒の粗大成長の抑制作用があり、原料粉末の微細組織を保持した焼結体が得られ易い。さらに、粉末の電気抵抗および圧粉圧力条件によっては、粉末粒子間の放電やジュール熱による粉末表面の吸着ガスの排

出や酸化皮膜の破壊作用がある。その結果、焼結性が向上することが報告されている¹¹⁻¹³⁾。ゆえに、本研究では、Mg合金ダイカスト等で一般的な合金元素であるAlおよびZn元素の粉末をMg粉末と混合し、作製したMg-Al-Zn混合粉の焼結体の抗折力に及ぼす、パルス通電加圧および元素粉末混合の影響について調べ、パルス通電加圧を用いたMg焼結合金の作製について検討を行った。

2 実験方法

供試粉末は、純Mg粉末(CM-100, 中央工産株)、純Al粉末(VA-200, 山石金属株)、および、Zn粉末(Zn-At-350, 福田金属箔粉工業株)を用いた。母粉末である純Mg粉末に他の粉末を0.1~1.5 mass%添加したものを乳鉢混合して混合粉を準備した。各混合粉の記号や組成はTable 1に示す。次に、パルス通電加圧焼結用の黒鉛型の外観および模式図をFig. 1に示す。黒鉛型の内壁に黒鉛-有機バインダー系離型剤を塗布し、各混合粉を黒鉛型に充填し、焼結装置(SPS-625, 富士電波工機株)のチャンバー内に黒鉛型を設置した。パルス通電加圧の影響を調べるために、昇温中の圧粉圧力を10, 50 MPa, 昇温

速度を1, 5 K/s, 焼結温度を823, 873 K, 保持時間を180, 600, 1800 sと変化させて焼結を行った。これらの焼結処理条件をFig. 2に示す。焼結中の雰囲気は減圧し続け、焼結開始時のチャンバー内圧力は2 Pa程度とした。焼結温度は黒鉛型内部を測温することで制御した。その後、作製した焼結体の焼結性を評価するために、万能試験機(AG-10TD, 株島津製作所)を用いて抗折試験を行った。試験片寸法は、10×35×6 mm³とし支点間距離は30 mm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。抗折力と曲げ歪は次式より求めた。

$$\text{Transverse rupture strength (MPa)} = \frac{3FL}{2wt^2}$$

$$\text{Bending strain (\%)} = \frac{6t\delta}{L^2} \times 100$$

ここで、 F は試験荷重、 L は支点間距離、 w は幅、 t は厚さ、 δ は変位である。焼結体の組織および抗折試験後の破面の観察は、光学顕微鏡およびSEM(ERA-8900FE, 株エリオニクス)を用いた。

3 実験結果および考察

3.1 純Mg粉末に及ぼすパルス通電加圧条件の影響

Fig. 3は、本実験で用いた粉末のSEM像を示す。純Mg粉

Table 1 Symbol and powder addition of samples.

Symbol	Powder (mass%)			Gr. Mold temp. (K)
	Mg	Al	Zn	
Mg(550)	100.0	0.0	0.0	823
Mg(600)	100.0	0.0	0.0	873
01Al	99.9	0.1	0.0	823
05Al	99.5	0.5	0.0	
1Al	99.0	1.0	0.0	
01Zn	99.9	0.0	0.1	
05Zn	99.5	0.0	0.5	
1Zn	99.0	0.0	1.0	
az0101	99.8	0.1	0.1	
az0505	99.0	0.5	0.5	
az11	98.0	1.0	1.0	
az0515	98.0	0.5	0.5	
az1505	98.0	1.5	0.5

Fig. 1 Schematic illustration and appearance of graphite mold using pulse current pressure sintering.

Fig. 2 Conditions of pulse current pressure sintering.

Fig. 3 SEM images showing the powder morphology of the pure magnesium, aluminum and zinc.

末はブロック状の粉碎粉であり、純Al粉末および純Zn粉末は複雑形状のアトマイズ粉であった。純Mg粉末を各条件で焼結した場合の焼結体の抗折力をFig. 4に示す。参考に、純MgおよびAZ91のas-cast材の抗折力を点線で図中に示している。昇温中の圧粉圧力が10 MPaの場合の抗折力は、50 MPaの場合に比べて、およそ2.7倍高い値を示した。昇温速度を1から5に変化させた場合は、抗折力はほとんど変化しなかった。黒鉛型温度を823から873 Kに変化させた場合の抗折力は、およそ1.3倍の増加が認められた。保持時間を180~1800 sまで変化させた場合、600 sの時が最も抗折力が大きかった。これらの結果から、焼結体の抗折力に最も影響を及ぼしたのは、昇温中の圧粉圧力であることがわかった。さらに、パルス通電加圧焼結した純Mg粉末は、AZ91のas-cast材に比べて抗折力は低い、純Mgのas-cast材に比べておよそ1.6倍高い抗折力を示した。

次に、黒鉛型温度変化に対するチャンバー内圧力の変化をFig. 5に示す。温度上昇に伴いチャンバー内圧力は増加し、保持温度に到達するまでに再び減圧されている。また、そのピーク値は、圧粉圧力が小さい方が、大きいことがわかった。圧粉圧力を低くすることで、成形体からのガス排出が顕著になり、チャンバー内の真空度が低下したと考えられる。Fig. 6は、圧粉圧力が10 MPaで昇温したままの成形体の断面組織および粉末表面のSEM像を示す。焼結完了時に比べて、粉末同士の未接触部が多く、粉末間の空隙が確保されているのが認

められた。粉末表面には、熔融部分やクラックが認められた。このことから、パルス通電によって、個々の粉末表面から生じたガスが粉末間の空隙を通過し、成形体の外部に排出されることで、チャンバー内の真空度を低下させた。また、粉末間の接触部が、通電による抵抗加熱によって黒鉛型温度よりも高温となり、接触部が熔融したと考えられる。

Fig. 5 Effect of uniaxial compacting pressure on chamber pressure.

Fig. 4 Relation between transverse rupture strength of the pure magnesium compacts and pulse current pressure sintering condition.

Fig. 6 The cross sectional structure and surface of pure magnesium powder processed by pulsed current at a pressure of 10 MPa without temperature rising.

焼結体の抗折力の変化が粉末間の結合面積のみに依存すると仮定すると、結合面積率と抗折力は比例関係となる。Fig. 7 は、冷間成形 (Fig. 7 (a)), 温間成形 (Fig. 7 (b)) およびパルス通電加圧 (Fig. 7 (c)) によって作製された焼結体の抗折試験後の破面観察像を示す。また、それらの工程条件と、破面観察像から求めた結合面積率および焼結体の抗折力値を、Table 2 に示す。括弧の値は、各々の値を (a) の値で割って規格化した値である。ここで、Fig. 7 の破面における結合面積率の測定例を Fig. 8 に示す。破面形態から結合部分とする箇所を切り抜いて、その部分の面積率を画像解析により求めた。各画像の下にその面積率を載せてある。この面積率は、任意の3箇所の視野における面積率の平均とした。但し、結合面積率は、粉末の粒内破断した部分を、観察像から画像処理し求めているため、真の結合面積率ではない。Fig. 9 は、Table 2 の結果をプロットしたものである。冷間成形から温間成形に移行すると、結合面積率はおよそ2.3倍増加するのに対して、抗折力はおよそ1.2倍の増加であった。冷間成形からパルス通電加圧に移行すると、2.9倍の結合面積の増加率に対して、1.9倍の抗折力の増加率であった。したがって、抗折力に対する結合面積率の寄与度は、最大を1.0とした場合、温間成形では約0.5、パルス通電加圧では約0.7である。ゆえに、パルス通電加圧することで、抗折力に接合面積率が寄与し、従来の冷間成形および温間成形の場合に比べて、純Mg粉末間の結合力が増加し、その結果、焼結体の抗折力が増加したと考えられる。

3.2 元素粉末混合の影響

Fig. 10 は、純Mg粉末にAlおよびZnの元素粉末を混合した場合の、混合量変化に対する焼結体の抗折力および曲げ歪の変化を示す。AlおよびZnの元素粉末を単独添加した場合、純Zn粉末を添加した方が、純Al粉末の添加に比べて、抗折力および曲げ歪の増加が顕著であった。0.5 mass% 添加の場合、添加しなかったものに比べて、抗折力および曲げ歪はそれぞれおよそ1.2倍、1.4倍の増加であった。0.5から1.0 mass% 添加の範囲では、それぞれの変化はほとんど認められなかつ

Fig. 9 Relation between transverse rupture strength increase rate and bonding area increase rate.

Fig. 7 SEM images of the fracture surface of compacts after the rupture test processed by (a) cold compaction, (b) warm compaction and (c) pulsed current pressure.

Fig. 8 Measurement example of the bonding area ratio.

Table 2 Process conditions and measurement results: (a) cold compaction, (b) warm compaction and (c) pulsed current pressure. The value in a parenthesis is normalized by (a) value.

Process	Compacting	Sintering	Bonding area %	Transverse rupture strength MPa
(a) Cold compaction	301 K, 500 MPa	873 K × 60 min	18 (1.0)	132 (1.0)
(b) Warm compaction	373 K, 500 MPa	873 K × 60 min	38 (2.3)	152 (1.2)
(c) Pulse current pressure	10 → 50 MPa	873 K × 10 min	53 (2.9)	244 (1.9)

Fig. 10 Effect of element powder addition on transverse rupture strength of Mg-Al-Zn compacts processed by pulsed current pressure at 50 MPa and 823 K for 10 min.

た。一方、複合添加の場合、Zn/Al質量比が1の時、抗折力および曲げ歪が最も大きい傾向を示した。また、Al+Zn量が増加するに従い、抗折力および曲げ歪は減少し、特に曲げ歪の減少が顕著であった。抗折力と曲げ歪の関係をFig. 11に示す。比較のため純MgおよびAZ91のas-cast材の値も載せてある。

抗折力および曲げ歪がどちらも優れる値を示す試料は、Mg(600), 05Zn, 1Zn, az0101であった。これらは、AZ91のas-cast材よりも合金元素量が少量であるにも関わらず、AZ91のas-cast材の抗折力よりもわずかに劣るが近い値を示し、曲げ歪は、AZ91のas-cast材よりも優れていた。これらの強度変

Fig. 11 Relation between transverse rupture strength and bending strain in various specimens.

化はパルス通電加圧による粉末の結合と元素粉末添加の効果によるものであり、焼結組織に気孔が見られないことから、焼結密度の影響はなかったと考えられる。

Fig. 12は、抗折試験後の破面近傍の断面組織を示す。各試料において、破壊形態の大きな差異は認められず、いずれの場合も粉末粒内の破壊が起こっていることがわかった。また、添加元素による生成相は観察されず、焼結組織は α -Mg単相であった。Fig. 13は、固相面のMg-Al-Zn系状態図のMg隅を示す。図中には、本実験で用いた試料の組成をプロットしてある。本実験では黒鉛型温度と成形体の温度差はおおよそ50 Kであることがわかっている。黒鉛型温度を823 Kに制御した場合、成形体温度はおおよそ873 Kであり、873 Kでは、全ての組成は α -Mg相に固溶することが状態図からわかる。添加元素は母相に対して固溶強化元素として作用し、その結果、抗折力と曲げ歪が増加したと考えられる。

Fig. 14は、パルス通電加圧による焼結体、純Mgのas-cast材およびAZ91のas-cast材の組織と破面の観察結果である。Fig. 14(a)は、パルス通電したままの成形体であり、成形圧力は10 MPaで、昇温は行っておらず、圧粉体は通電されたままの状態であった。その圧粉体を型から取り出しても形状は維

Fig. 13 The Mg corner of Mg-Al-Zn type phase diagram (solubility surface).

持されていた。その破面では、焼結前の粉末表面と同様の形態が観察された。粉末内部は5~60 μm の結晶粒が観察された。Fig. 14(b)は、パルス通電加圧によって焼結した場合の、Mg-Al-Zn系の代表的な焼結組織である。元素粉末の添加量はFig. 13からもわかる通り、どの試料においても、固溶限以下であるため、偏析や析出は見られなかった。粉末粒子界面には酸化皮膜が残存しているものと考えられるが、合金元素と同様に、その影響については、さらに詳細な検討が必要である。一方、粉末粒子内部には、10 μm 程度の結晶粒が観察された。また、抗折破面は粉末粒子内で破断しており、鋭角形状の微小平面が多く観察された。したがって、パルス通電によって、粉末表面の一部が熔融し、酸化皮膜を介してはいるが、部分的に結合されていると考えられる。Fig. 14(c)は、純Mgのas-cast材の組織である。観察された結晶粒は1.5 mm程度の粗大粒であった。

以上のことから、パルス通電加圧による焼結から作製された焼結体の組織は、組成が異なることも理由として挙げられるが、as-cast材の組織とは全く異なり、原料粉末の組織に依存した組織を有していた。すなわち、変形双晶の形成等、Mg特有の力学的性質について今後考慮する必要があるが、微細組織を有する原料粉末を混合し、パルス通電加圧により、短

Fig. 12 Observation images of the cross-sectional structure in the vicinity of fracture surface: (a) 1Al, (b) 1Zn, (c) az11.

Fig. 14 The cross-sectional structures and fracture surfaces of magnesium materials made by various processes: (a) pulsed current, (b) pulsed current pressure, (c) pure magnesium as-cast, (d) AZ91 as-cast.

時間で焼結することで、Mg 焼結合金の強度特性の向上が期待される。

4 ま と め

純 Mg 粉末に純 Al 粉末および純 Zn 粉末を混合し、それを

パルス通電加圧により焼結した。得られた焼結体の強度に及ぼすパルス通電加圧の影響と元素粉末混合の影響について、抗折試験を行うことで評価した結果を、以下に要約する。

- (1) パルス通電による昇温中の圧粉圧力が 10 MPa の場合、成形体からガスの排出によるチャンパー内圧力の増加が顕

著であった。その場合の純Mg焼結体の抗折力は、圧粉圧力が50 MPaの場合に比べて、およそ2.7倍高い抗折力を得た。さらに、その値は、純Mgのas-cast材のおよそ1.6倍の抗折力値であった。

- (2) Mg-Al-Zn系焼結体において、純Zn粉末を0.5~1.0 mass%, あるいは、純Al粉末と純Zn粉末を少量添加することで、AZ91のas-cast材に近い抗折力値を得た。また、その曲げ歪はAZ91のas-cast材より優れる結果となった。
- (3) パルス通電加圧によって得られた焼結組織は、as-cast材とは異なる組織を示し、原料粉末の組織に依存する。すなわち、原料粉末の微細組織によって、Mg焼結合金の強度特性が向上することが示唆された。

文 献

- 1) K. Sugimoto: "High-Damping Alloys-A Review on Basic Problems and Applications", Bulletin of the Japan Institute of Metals, 14(1975)491-498.
- 2) K. Nishiyama, R. Matsui, Y. Ikeda, S. Niwa, T. Sakaguchi: "Damping properties of a sintered Mg-Cu-Mn alloy", J. Alloy Compd, 355(2003)22-25.
- 3) K. Kubota, M. Mabuchi, K. Higashi: "Processing and Mechanical Properties of Fine-Grained Magnesium Alloys", J. Mater. Sci., 34(1999)2255-2262.
- 4) Y. Chino, M. Mabuchi: "Plastic-Forming Processes for Magnesium Alloys", J. JILM, 51(2001)498-502.
- 5) J. Koike, T. Miyamura: "Microscopic Mechanisms of Plastic Deformation in Polycrystalline Magnesium Alloys", J. JILM, 54(2004)460-464.
- 6) J. Koike: "Deformation Mechanisms of Magnesium Alloys at Ambient Temperature", J. JILM, 59(2009)272-276.
- 7) H. Yoshinaga: "Crystal Plasticity of Magnesium", J. JILM, 59(2009)450-457.
- 8) Y. Kojima: "Platform Science and Technology for Advanced Magnesium Alloys", J. JILM, 58(2008)526-548.
- 9) A. Inoue, M. Matsushita, Y. Kawamura, K. Amiya, K. Hayashi, J. Koike: "Novel Hexagonal Structure of Ultra-High Strength Magnesium-Based Alloys", Mater. Trans., (2002)580-584.
- 10) T. Iwaoka, M. Nakamura: "Effect of Warm Compaction on Compressibility and Sinterability of Pure Magnesium Powder", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 58(2011)327-333.
- 11) K. Ozaki, K. Kobayashi, T. Nishio, A. Matsumoto, A. Sugiyama: "Sintering Phenomena on Initial Stage in Pulsed Current Sintering", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 47(2000)293-197.
- 12) T. Nagae, M. Yokota, M. Nose, S. Tomida, T. Kamiya, S. Saji: "Effect of Pulse Current on the Oxide Layer during Pulse Current Pressure Sintering of Aluminum Powder", J. Japan Inst. Metals, 65(2001)726-733.
- 13) H. Kuramoto, K. Matsugi, T. Hatayama, O. Yanagisawa: "Observation of Particle Behaviors in the Copper Powder Compact during Pulsed Electric Discharge", J. Japan Inst. Metals, 65(2001)868-873.