研 究

Mg-B-C のメカニカルアロイングとその固化成形

小林 慶三, 尾崎 公洋, 杉山 明, 西尾 敏幸, 松本 章宏

名古屋工業技術研究所, 〒462-8510 名古屋市北区平手町 1-1.

Synthesis of Mg-B-C by Mechanical Alloying and Their Consolidation

Keizo Kobayashi, Kimihiro Ozaki, Akira Sugiyama, Toshiyuki Nishio and Akihiro Matsumoto

National Industrial Research Institute of NAGOYA, AIST, MITI, 1-1 Hirate-cho Kita-ku, Nagoya 462-8510.

Received June 29, 1998

SYNOPSIS

Mg-10at%B, Mg-20at%B, Mg-60at%B, Mg-75at%B and Mg-20at%B-5at%C were synthesized by mechanical alloying (MA) of Mg powder, boron powder and graphite powder using a vibrational ball milling in argon gas atmosphere for 720ks. Mg-10at%B, like Mg, was agglomerated into a mass by continuous rolling during MA process. Boron addition was effect to produce powder, but the contamination of Fe from the vessel and balls increased with increasing boron content in the MA powder. Since Mg-20at%B synthesized by MA was very fine powder, it was able to consolidate at 573K under a pressure of 195MPa by pulsed current sintering process. The sintered body of Mg-20at%B has a homogeneous microstructure, a density of 1.82g/cm^3 and a hardness of 90Hv. In case of Mg-20at%B-5at%C, hard particles were obtained during the MA process and changed into other phase during the sintering process.

KEY WORDS

Mechanical alloying, Magnesium, Boron, Carbon, Spark plasma sintering

1 緒 言

マグネシウムは実用金属材料の中で最も軽量であるため、環境融合型の材料としてその需要が増加してきている。しかし、マグネシウムは単体での機械的特性が悪いため、合金化や複合化による機械的特性の改善が必要である。なかでも、セラミックス粒子との複合化^{1,2)}やカーボンファイバーとの複合化^{3,4)}による特性の改善は、マグネシウムの軽量性を損なわないことからこれまでに多くの研究がなされている。また、硬質材料として B_4C ⁵⁾や Mg-B 金属間化合物⁶⁾を分散させた合金開発に関する報告例もある。

溶融したマグネシウムは非常に活性で酸素と激しく反応するうえ、その融点も低いこと (923K) から、複合化方法には限界がある。これまでに筆者らは銅に対してボロンやカーボンをメカニカルアロイング(MA)法で合金化することによって、硬度を改善できることを報告⁷⁾した。そこで、本研究では MA 法によるマグネシウムとボロンの合金化を試み、得られた粉末の特性について調べた。さらに、MA 時にカーボンを添加した場合の MA 粉末の変化について調べた。また、得られた MA 粉末を

パルス通電焼結法により低温で固化成形することを試みた。

2 試料調整および実験方法

出発原料として、Mg 粉末 (99mass%Mg)、ボロン粉末およびグラファイト粉末を用い、Mg-10at%B、Mg-20at%B、Mg-60at%B、Mg-75at%B および Mg-20at%B-5at%C 組成になるよう秤量し、振動型ボールミル (日新技研製) による 720ks 間の MA 処理を行った。MA の容器はステンレス (SUS304) 鋼製のものを用い、ボール (10φ) にはクロム鋼製のものを用いた。なお、配合粉末の重量はボール重量の 2~3% とし、大気圧のアルゴンガス雰囲気中で MA 処理を行った。得られた粉末は、重量測定、X 線回折による構成相の同定、DSC および TG による熱分析に供した。DSC および TG は 20ml/min のアルゴンガス気流中で 20K/min の昇温速度にて 773K まで加熱して測定した。

得られた MA 粉末は、外形 20mmφ で内径 10mmφ の超硬製の型に充填してパルス通電焼結 (住友石炭鉱業製 SPS-510L) による固化成形を行った。焼結は、195MPa の加圧下にて最高 573K まで加熱することにより行った。なお、粉末と超硬型との接触

面には黒鉛シートをはさみ、約 20K/min の昇温速度で加熱を行った。得られた成形体は、目視による外観観察、X線回折による構成相の同定、光学顕微鏡やSEMによる組織観察、マイクロビッカース硬度計による硬度測定に供した。なお、焼結時の温度は試料表面から 2mm 離れた超硬型中で、K型熱電対により測定した。

3 実験結果および考察

3.1 MA 合成した Mg-B-C 粉末

Mg 粉末を MA 処理すると容器やボールへの付着が多くなり、微細な粉末が得られないこと、Mg 中に固溶限がほとんどない粉末を添加して MA 処理すると添加量によって MA 粉末の形状が大きく変化することをすでに報告⁸⁾した。B や C は Mg 中への固溶量がほとんどないことから、MA 粉末の形状が添加量によって変化することが期待される。B や C を添加した粉末の回収量は、Fig.1 に示すように B 添加量が 10at% 以上で 85% 以上となった。しかし、B が 40at% 以上含まれている場合、容器やボールの摩耗(Fe のコンタミ)が多くなり、MA 粉末の回収量は配合重量を越えることがわかる。MA の出発原料である B 粉末には、非晶質のものと結晶質のものがある。しかし、本 MA 条件では結晶質の B を用いた方がやや Fe のコンタミ量が多くなる傾向を示したが、ほぼ同じ特性の粉末が得られた。なお、Mg-20at%B 組成の MA 粉末中に含まれる Fe 量は 1wt% 以下であった。

得られた MA 粉末(Mg-B 系)の X 線回折パターンを Fig.2 に示す。いずれの組成においても Mg のピークが明瞭に観察された。このことから、本 MA 条件ではミリング中に Mg-B 化合物が合成されなかったものと考えられる。また、MA 粉末の X 線回折パターン中に B の結晶ピークが観察されず、Mg の結晶ピーク位置がほとんど変化しないことから、B はアモルファス状態で Mg 粉末の粒界に存在するものと考えられる。Mg-10at%B 組成では、ピーク位置は他の試料と同じであるが、そ

の強度は Mg の強度とは異なっている。すなわち、Mg の最強ピーク位置は (101) であるが、Mg-10at%B 合金では (002) となっている。Mg は hcp 構造であるため加工性は悪いものの、圧延すると圧延面では (002) の X 線強度が強くなる。したがって、Mg-10at%B 合金の MA ではミリング中に Mg が連続的に圧延されて薄片状あるいはバルク状の塊を形成したものと考えられる。

これらの Mg-B 粉末を DSC により熱分析すると、Fig.3 に示すように低温から緩やかな発熱が観察された。この低温からの緩やかな発熱現象は、MA により分散した B が拡散するために生じるものと考えられる。しかし、650K 付近からの大きな発熱現象は別の要因と考えられる。そこで、TG によりそれぞれの Mg-B 粉末の重量変化を調べた。結果を Fig.4 に示す。650K 付近では大きな重量増加が観察されることから、DSC で

Fig.2 X-ray diffraction patterns of Mg-B powders milling for 720ks. (a) Mg-10at%B, (b) Mg-20at%B, (c) Mg-60at%B and (d) Mg-75at%B.

Fig.1 Recovery of Mg-B-C powder after 720ks milling as a function of boron content.

Fig.3 DSC curves of Mg-B powders milling for 720ks. (a) Mg-20at%B, (b) Mg-60at%B and (c) Mg-75at%B.

観察された大きな発熱現象は粉末の酸化に伴う変化と考えられる。また、B量の多いMA粉末ほど、700K以上での酸化量が増加している。高温でのMgの耐酸化性は、Bの添加により改善されずむしろ低下するものと推定される。

以上のことから、Mg-B合金をMAにより合成する場合、耐酸化性を損なわず微細な粉末を得るには、Mg-20at%B組成が好ましいことがわかる。MAで合成したMg-20at%B-5at%C合金はFig.5に示すように、650K付近に発熱反応が観察された。Mg-20at%B-5at%CのMA粉末のX線回折では、Cu-B-CのMA粉末と同様⁷⁾に B_4C のピーク位置にブロードなピークが観察された。 B_4C がMA中に合成されているかどうかは明白ではないが、DSCの発熱ピークの後にはこのピークが小さくなり、 MgB_2 の位置に小さなピークが観察されるようになる。また、Mgのピークもこの発熱現象の後にはシャープになった。これらのことから、この発熱現象はMAで形成されたBとCから

Fig.4 Weight gain of Mg-B powders milling for 720ks plotted against temperature in Ar flow. (a) Mg-20at%B, (b) Mg-60at%B and (c) Mg-75at%B.

Fig.5 DSC curve of Mg-20at%B-5at%C milling for 720ks.

なる微細な非平衡相が加熱により、Mgと反応してMg-B化合物を形成する反応と考えられる。

3.2 Mg-20at%B および Mg-20at%B-5at%C のパルス通電焼結

Mg-20at%B および Mg-20at%B-5at%C 組成のMA粉末を超硬型によるパルス通電焼結で固化成形を行った。焼結時の厚み方向の収縮曲線をFig.6に示す。図の縦軸は収縮量を示しており、負の値は膨張を示している。Mg-20at%B合金では、Mgと同様に低温付近から緩やかな収縮が観察される。これは、Fig.2のX線回折パターンからMg-20at%BのMA粉末はMgの特性を損なっていないためと考えられる。しかし、Mg-20at%B-5at%C合金では、低温での収縮が少なく、500K付近から大きな収縮が開始している。これは、MA粉末中で非平衡状態のB-C化合物が生成しており、Mg基複合材料のような収縮挙動を示したのと考えられる。なお、焼結温度は超硬型の温度であり、実際の試料温度は10%程度高温であろうと推定される。また、収縮曲線には超硬型自体の熱膨張も含まれている。

573Kで成形したMg-20at%BのX線回折パターンをFig.7に示す。Mgのピークと小さなunknownのピークが観察された。これらのピークはMg-B系の化合物のピークと推定されるが、これまでに報告されている MgB_2 , MgB_4 , MgB_7 のピークとは一致しなかった。ピークがかなりブロードであることから、Mg-B系の化合物は微細で非平衡状態のものと考えられる。得られた焼結体は10mm径で高さが約5mmであり、その密度は 1.82g/cm^3 を示す緻密なものである。また、この成形体は90Hvの硬度を有している。さらに高温で焼結すると、Mg-B系の化合物が粗大化し、硬度にバラツキが生じた。Mg-20at%B-5at%C合金では、573Kの焼結においても組織が均質ではなく、硬度に大きなバラツキが生じる傾向を示した(最高硬度は111Hv)。MAによりMgにBやCを添加すると、焼結時の温度により硬質相の大きさを制御できることがわかる。硬質相が

Fig.6 Deformation of (a) Mg-20at%B and (b) Mg-20at%B-5at%C milling for 720ks plotted against sintering temperature in SPS process.

Fig.7 X-ray diffraction pattern of Mg-20at%B sintered at 573K under a pressure of 195MPa.

微細に分散した均質な焼結体を得るには、低温で高加圧の成形を行うことが必要であり、Cを含まない方が作製しやすいことがわかる。

4 ま と め

Mg粉末とB粉末を出発原料としてMA処理により種々の組成のMg-B合金を合成した。また、C粉末を添加してMg-20at%B-5at%C合金をMA処理により合成した。さらに得られたMA粉末をパルス通電焼結法により低温での固化成形を試みた。その結果、以下の結論が得られた。

- (1) BやCを添加してMA処理すると、Mg粉末の回収量が増加する。BやCは、焼付き防止剤としてMgのMAには有効である。しかし、Bを多く添加するとボールや容器からの汚染(Feのコンタミ)が多くなる。
- (2) Mg-BのMAでは、Mg-B化合物は生成しない。Mg-20at%B-5at%CのMAでは、非平衡で微細なB-C化合物が生成す

る。また、BをMA法により添加しても、Mgの高温における耐酸化性は改善できない。

- (3) Mg-20at%BおよびMg-20at%B-5at%C合金は、573Kでのパルス通電焼結が行えた。得られたバルク成形体は、低温で成形することによりMg-B化合物の粒成長が抑制され、均質な成形体となる。

文 献

- 1) S.W.Lim, T.Imai, Y.Nishida and T.Choh: "High strain rate superplasticity of TiC particulate reinforced magnesium alloy composite by vortex method", *Scr. Mater.*, **32**(1995)1713-1717.
- 2) Si-Young Chang, H.Tezuka and A.Kamio: "Mechanical properties and fracture process of SiCw/Mg composites produced by squeeze casting and extrusion", *Mater. Trans. JIM*, **38**(1997)18-27.
- 3) H.M.Ledbetter, S.K.Datta and T.Kyono: "Elastic constants of a graphite-magnesium composite", *J. Appl. Phys.*, **65**(1989)3411-3416.
- 4) Y.Kagawa, E.Nakata: "Some mechanical properties of carbon fibre-reinforced magnesium-matrix composite fabricated by squeeze casting", *J. Mater. Sci. Lett.*, **11**(1992)176-178.
- 5) C.Badini, F.Marino, M.Montorsi and X.B.Guo: "Precipitation phenomena in B₄C-reinforced magnesium-based composite", *Mater. Sci. Eng. A, Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process*, **A157**(1992)53-61.
- 6) 斎藤次郎, 山岡大祐, 高木研一, 西山勝廣: "Mg-B系焼結合金の摩耗摩擦特性", 粉体粉末冶金協会平成9年度秋季大会概要集, (1997)79.
- 7) 小林慶三, 松本章宏, 尾崎公洋, 杉山 明: "Cu-B-Cのメカニカルアロイング", 粉体粉末冶金協会平成9年度秋季大会概要集, (1997)22.
- 8) 小林慶三, 尾崎公洋, 杉山 明, 西尾敏幸: "Mg-Feのメカニカルアロイングとその固化成形", 粉体粉末冶金協会平成8年度秋季大会概要集, (1996)21.