研 究

Mg-Fe のメカニカルアロイングによる合成

小林 慶三, 尾崎 公洋, 杉山 明, 西尾 敏幸

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-Fe Alloys by Mechanical Alloying

Keizo Kobayashi, Kimihiro Ozaki, Akira Sugiyama and Toshiyuki Nishio

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

Received May 20, 1999

SYNOPSIS

Mg-x mass%Fe (x=0, 5, 10, 20) alloys were synthesized by mechanically alloying of elementary Mg and Fe powder for 180ks milling under 66kPa argon gas atmosphere using by a planetary ball milling. The obtained MA powders were composite materials of Mg and Fe, the reaction between Mg and Fe did not occurred during the MA process. After the MA process, Mg-Fe powders not containing more than 10mass%Fe became disc shape and Mg-20mass%Fe powder became grain of 2mm. In the case of Mg-15mass%Fe, the obtained MA powder became big blocks by the joining of the MA powders during the MA process. The Mg-15mass%Fe MA powder was able to consolidate by pulsed current sintering at 773K under a pressure of 19MPa. It was observed that the fine and homogenous Fe particles dispersed in the sintered body. In the MA process of Mg-15mass%Fe, the bulky compact was obtained by the controlling of a milling condition.

KEY WORDS

Mg-Fe alloy, mechanical alloying, composite, spark plasma sintering

1 緒 言

Mg 合金は軽量でリサイクル性に優れることから、プラスチックに代わる新しい材料として電気部品や自動車部品などの分野で注目されている。しかし、Fe が混入すると耐食性が低下することが知られており、これまで Mg 合金は高純度化の方向へ進んできた。また、溶解した Mg 合金は非常に活性であり、セラミックス粒子^{1,2)}や他の金属材料³⁾との複合化も難しい。そのため、溶解法を利用して Mg 合金に種々の機能性を付与する合金開発に関しては報告例が少ない。

メカニカルアロイング(以下、MA と記す)法は固相状態で金属粉末どうしを合金化できるため、熔融状態では混合できない合金系においても合金化が可能である。また、比重差の大きな合金系においても均一な混合を行うことができる。そこで、本研究では、Mg 粉末と Fe 粉末を出発原料として MA 法により複合化することを試みた。これまでに鉄の軽量化を目的として、Fe と Mg を MA 法で複合化する研究について報告⁴⁾したが、Fe 量の多い合金系では Fe と Mg が層状になった粉末

が MA により得られた。しかし、純 Mg の MA については報告例がほとんどなく、MA 法により Mg-Fe 合金を複合化した場合、どのような粉末が得られるかは興味深いところである。MA 法で硬質なセラミックス粒子を金属中へ均質に分散させることは報告⁵⁾されているが、Fe 粉末のように展延性を有する材料がどのように金属中へ分散するかはわからない。また、Fe 粉末を均一に Mg 中に分散することができれば軽量の磁性材料を提案することもでき、工業的な展開もはかれる。

さらに、得られた MA 粉末をパルス通電焼結法により固化成形することを試みた。パルス通電焼結は、試料を溶解せずに固化成形できるため、MA 粉末における Mg と Fe の混合状態を変化させることなくバルク化できる可能性がある。また、黒鉛型を用いたパルス通電焼結では焼結雰囲気は還元雰囲気であるため、Mg の燃焼を生じることなく、安全に成形することができる。このプロセスでバルク化ができれば、圧延や鍛造による二次成形が可能となり、この材料の用途を拡大することも期待できる。

2 試料調整および実験方法

Mg-Fe合金を作製するためのMA処理は、Mg粉末(99mass% Mg)とFe粉末(99.8mass%Fe)を出発原料として、180ks間の処理を行った。MA粉末に与えるFe量の影響をみるため、Mg, Mg-5mass%Fe, Mg-10mass%Fe, Mg-15mass%Fe, Mg-20mass%Feの配合を行った。

MAには伊藤製作所製の遊星型ボールミル装置(LA-PO₄)を用い、66kPaの減圧アルゴンガス雰囲気下で処理を行った。MAの容器(500ml)およびボール(10mmφ)にはクロム鋼製のものを用い、粉末重量がボール重量の10%になるようにした。なお、本合金のMAにはエタノールなどの焼き付き防止剤は使用していない。これは、焼き付き防止剤が分解して炭素源になる可能性があり、MA粉末の発火をもたらす危険性が高いためである。本合金系においては、クロム鋼製の容器やボールを使うことにより、焼き付き現象はほとんど認められなかった。

Fe粉末はあらかじめ同じMA条件により180ks間のメカニカルグライディング(以下、MGと記す)処理を行い、粉末を微細化した。得られた粉末は目視による外観観察、光学顕微鏡による組織観察、X線回折による構成相の同定を行った。

さらに、このMA粉末をパルス通電焼結機(住友石炭鉱業製SPS-510L)により固化成形を行った。焼結温度が773Kで、加圧力19MPaにて0.3ks間保持することにより成形を行った。19MPaの成形圧力は、一般のパルス通電焼結時の成形圧力よりかなり低圧力である。

これは、本MA粉末を大きな加圧力で成形するとMgが成形パンチとダイスの間に入り込み、黒鉛型を破壊するためである。なお、焼結温度は黒鉛型内に3mm挿入したシースK型熱電対により直接測定した。得られた成形体は組織観察や構成相の同定、磁気的特性の評価を行った。本パルス通電焼結においては、予備実験から試料温度が測定した黒鉛型温度より10%程度高温であることがわかっている。用いた黒鉛型は内径が15mmφで、外径が30mmφであり、昇温速度を50K/minとしている。

3 実験結果および考察

3.1 MA合成したMg-Fe合金粉末

得られた粉末の外観写真をFig.1に示す。Mg, Mg-5mass%FeおよびMg-10mass%Fe粉末では、Fig.1(a)に示すように10mmφ×1mm程度のディスク状の粉末が得られた。これは、Mgが軟らかく耐くぼみ性に優れるため、粉砕されずに変形したためと考えられる。

また、MA粉末を詳細に観察してみると、3mmφ程度の細かいディスク状の粉末が集まって1つのディスクを形成していることがわかる。

MA粉末中のFe量が増加して15mass%Feとなると、大きなディスク状の粉末が接合されはじめる(Fig.1(b))。これは、Fe粉末がMg粉末のつなぎとなり、MA中に粉末を接合したものと推察される。Fe量が増加して20mass%Feになると、Fig.1(c)

のように粉末間の接合が阻害され、2mmφ程度の粒状の粉末を形成する。これは、Fe量が多くなると、MA中のボールの衝突力によって、MA粉末がFe粉末の多い部分で粉砕されるためと考えられる。

Mg中にはFeが0.001mass%以下しか固溶しないこと⁹⁾から、Mg-FeのMA粉末はいずれの組成においてもMg中にFe粉末が分散した状態であるものと考えられる。MgだけをMAすると、本実験条件ではディスク状の粉末を生成した。このMA粉末の形状の特徴はFeが10mass%まで添加されても変化することはなかった。しかし、15mass%Feの添加によって複合材料としての特性があらわれ、ディスク形状のMA粉末間の接合が生じ、MA粉末は大きなバルク体を形成するものと考えられる。さらに、Fe量が増加するとMA粉末は粉砕されなが

Fig.1 Appearance photograph of mechanically alloyed Mg-Fe powders milling for 180ks. (a) Mg, Mg-5mass%Fe and Mg-10mass%Fe (these powders are same shape), (b) Mg-15mass%Fe and (c) Mg-20mass%Fe.

ら、造粒されて粒状の粉末になるものと考えられる。

MAで得られた各Mg-Fe粉末における回折角度が $40^{\circ}\sim 60^{\circ}$ のX線回折パターンをFig.2に示す。添加したFe量の増加にしたがい、Feのピークの高さが大きくなっている。また、いずれのFeのピークもその幅が広がっている。これは、Fe粉末をあらかじめMG処理しているため、その結晶サイズが小さくなっているためと考えられる。

Mg-15mass%Fe組成のMA粉末における $20^{\circ}\sim 90^{\circ}$ のX線回折パターンをFig.3に示す。通常のマグネシウムのX線回折パターン⁷⁾と比較して、Mgの(101)面の回折強度が低下し、(002)面の回折強度が増加している。これは、Mgを圧延した場合にも観察されるものであり、MA粉末がミリング中に連続的に圧延されたことを示している。また、いずれの組成のMA粉末においてもMgのピーク位置には変化が認められないことから、MAによるFeのMg中への固溶はほとんどないものと考えられる。

Mg-15mass%FeのMA粉末の断面における組織のSEM観察結果をFig.4に示す。Fe粉末は $10\mu\text{m}$ 以下の微細粒子となっている。Fig.2のX線回折結果から考えると、このFe粒子は単一の結晶ではなく、微細な粒子が凝集しているものと考えられる。Fe粒子の分散状態は良好であるが、Mg量が多い本合金組成ではFe粒子のMA中における粉碎はほとんど進行しなかったものと推察される。

Fe粒子をさらに微細化するためには、Fe粉末を少量のMgとミリングすることが効果的であると考えられる。これまでにFe粉末をMGする際に5mass%Mgを添加すると、FeとMgがサブミクロン間隔で層状に並んだ粉末⁹⁾が得られることを

報告した。この粉末を用いて同じようにMg-15mass%Fe組成の粉末をMA合成すると、サブミクロンのFeが分散した粉末が得られたが、非常に腐食されやすいため組織の観察が困難であった。Fe-5mass%Mgのミリングでは、FeとMgがサブミクロンの層状構造粉末を形成し、その界面においては一部のFeがMg中に固溶して、耐食性を著しく損なったものと推察される。なお、いずれの合金組成においても、MA粉末と容器あるいはボールとの強固な反応はほとんどなく、配合重量の85%以上の粉末を回収することができた。

3.2 Mg-Fe合金の固化成形

MAで得られたMg-Fe合金を773Kでパルス通電焼結を行った。Mg-Fe合金はMgが溶解(923K)すると、その比重差のために容易に分離し、複合化することができない。そこで、Mgが溶解しない低温で加圧しながら固化成形を行った。成形荷

Fig.2 X-ray diffraction patterns of mechanically alloyed Mg-Fe powders milling for 180ks. (a) Mg, (b) Mg-5mass%Fe, (c) Mg-10mass%Fe, (d) Mg-15mass%Fe and (e) Mg-20mass%Fe.

Fig.3 X-ray diffraction pattern of mechanically alloyed Mg-15mass%Fe powder milling for 180ks.

Fig.4 SEM image of mechanically alloyed Mg-15mass%Fe powder milling for 180ks.

重は19MPaであり、一般のパルス通電焼結の加圧力よりかなり小さい。パルス通電焼結で成形したMg-Fe合金の密度をアルキメデス法により測定した結果をFig.5に示す。グラフの傾きが、MgとFeの混合体から計算される密度の傾きと同じであることから、この成形体にはMgとFeの化合物あるいは固溶体が生成していないことがわかる。また、Mgのみの成形体の密度が理論密度の99%以上であることから、本成形条件はMg-Fe合金の成形条件として十分であることが確認できた。

10mass%以上のFeを含有する合金は、焼結しても磁石(アルニコ磁石)についた。得られたMg-15mass%Fe焼結体の光学顕微鏡組織をFig.6に示す。焼結後もFe粉末の粒径は10~20 μm 程度であり、焼結によるFe粒子の粒成長はほとんど認められなかった。これも、FeがMAによってMg中にほとんど固溶しなかったためと考えられる。得られたMg-15mass%Fe焼結体をフラックスメータ法によりその保磁力を測定したが、正確な値の測定は難しく、おそらく数Oe程度の保磁力を有するものと推察された。

Mg-15mass%Fe組成ではMA中に粉末が接合し、時として大きなバルク体を形成することがあった。そこで、MA条件を制御することによりさらに大きなバルク体の作製を試みた。Fig.1(b)ではMAボール表面を利用してバルク体が形成されており、ボールを包み込む形で粉末の接合が生じている。MA容器の内面を利用してこの現象を発現させれば、より大きなバルク体を作製することができるものと考えられる。そこで、MAの処理量を変えてMAを行った。すなわち、配合重量をボール重量の7%にして、Mg-15mass%Fe合金をMA合成した。投入した粉末はほとんど容器の内面に付着しており、粉末は強固に接合していた。容器とMA粉末との間での化学的な結合は生じていないため、このバルク体は容易にはずすことができる。得られたMAバルク体をハンマーにて平板状にのばしたものの外観写真をFig.7に示す。容器の内径はおよそ

Fig.5 Density of pulsed current sintered Mg-Fe as a function of Fe content.

200mmであるが、このMAバルク体はハンマーで変形させても割れを生じることがなかった。バルク体の表面は鱗状であり、Fig.1(a)で示したディスク状の粉末がさらに圧着・接合されている様子がわかる。

得られたMAバルク体は厚みが3mm程度であり、容器との接触面は平滑であった。このバルク体の表面を研磨しても大きな気孔などは観察されず、緻密なバルク体となっていた。MA時に導入された機械的なエネルギーによって、圧延と接合が繰り返された結果、このようなバルク体が形成されたものと考えられる。得られたバルク体はFe粒子が均一にMgマトリックス中に分散しており、パルス通電焼結で固化成形した焼結体と同様にアルニコ磁石にくっついた。このバルク体は機械的なエネルギーによって室温付近で作製されているため、MA粉末なみの微細分散複合材料である。このプロセスは材料に依存する部分が多いが、MA法によるバルク体作製の新しい手法と考えることができる。

Feが混入したMg合金は耐食性に問題があることが知られている。しかし、これは溶解法で作製した場合であり、本実験のように粉末冶金法で作製したMg-Fe合金では大きな耐食

Fig.6 Microstructure of pulsed current sintered Mg-15mass%Fe at 773K under 19MPa.

Fig.7 Appearance photograph of bulky Mg-15mass%Fe after mechanical alloying for 180ks.

性の低下は認められなかった。これは、Mgを主成分とするMg-Fe合金のMAではFe粒子の粉碎が認められず、導入された機械的エネルギーはMgの変形に吸収されているためと考えられる。その結果、MAによるFeのMg中への固溶はほとんど生じず、Mgの耐食性が大きく変化しないものと推定される。また、マトリックスであるMgはMAの機械的なエネルギーにより圧延と同じ効果を受けており、結晶の異方性により耐食性がわずかに改善されているものと推察される。

4 ま と め

Mg粉末とFe粉末を出発原料としてMA処理によりMg-Fe合金を合成した。さらに得られたMA粉末をパルス通電焼結による固化成形を試みた。その結果、以下の結論が得られた。

- (1) Mg粉末とFe粉末を出発原料としてMA法で合成したMg-Fe合金は、Fe量により得られる粉末の形状が変化する。Mg-20mass%Feでは粉末が2mm ϕ 程度の粒状となり、Mg-10mass%Fe以下ではディスク状の粉末となる。Mg-15mass%FeではMA中にバルク体が形成される。
- (2) 10mass%以上Feを含有するMg-Fe粉末をパルス通電焼結法により固化成形すると、アルニコ磁石につく複合材料を合成できる。特に、Mg-15mass%Fe組成の焼結体は密度が2.0g/cm³以下の軽量材料である。
- (3) MA法とパルス通電焼結法を組み合わせたプロセスで作製

したMg-Fe合金は、溶解法で作製したMg-Fe合金と異なり、耐食性の大きな低下は認められない。これは、本プロセスが室温で進行するためMg中のFeがほとんど固溶しないことと、MA中にMgが圧延されて結晶に異方性が発現したことによるものと考えられる。

文 献

- 1) 金 埃洙, 金子純一, 菅又 信: "SiC ウィスカー/AZ91 マグネシウム合金およびSiC ウィスカー/2324 アルミニウム合金複合材料の高温変形挙動", 日本金属学会, 56(1992)819-827.
- 2) K.Wu, M.Zheng, M.Zhao and C.Yao: "Interfacial Reaction in Squeeze Cast SiCw/AZ91 Magnesium Alloy Composite", Scripta Materialia, 35(1996)529-534.
- 3) 西尾敏幸, 小林慶三, 杉山 明, 尾崎公洋: "AZ91D マグネシウム合金粉末と純金属粉末を混合したMMC材の半溶融組織", 日本鑄造工学会第132回全国講演大会概要集.
- 4) 尾崎公洋, 小林慶三, 西尾敏幸: "メカニカルアロイングによるFe-Mg合金の作製とパルス通電焼結による固化成形", 名古屋工業技術研究所報告, 45(1996)631-638.
- 5) J.S.Benjamin: Metal. Trans., 1(1970)243.
- 6) A.A.Nayeb-Hashemi, J.B.Clark and I.J.Swartzendruber: "Phase Diagram of Binary Magnesium Alloys", ASM, (1988).