研 究

MAによるMg-Ni-Yアモルファス合金の作製とパルス通電焼結によるバルク化

尾崎 公洋, 小林 慶三, 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.

Preparation of Amorphous Mg-Ni-Y Alloy by Mechanical Alloying and Pulsed Current Sintering

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

National Industrial Research Institute of Nagoya, 1-1 Hiratecho Kita-ku, Nagoya 452-8510.

Received January 13, 2000

SYNOPSIS

Amorphous powder of Mg-Ni-Y system was prepared by mechanical alloying, and the amorphous bulk was produced by pulsed current sintering. The corrosion resistance was measured by polarization curve of the sintered amorphous specimen. After mechanically alloying of elementary powders for 400 h, $\text{Mg}_{80}\text{Ni}_{15}\text{Y}_5$ and $\text{Mg}_{80}\text{Ni}_{10}\text{Y}_5\text{B}_5$ were obtained as powder but $\text{Mg}_{80}\text{Ni}_5\text{Y}_5\text{B}_{10}$ are obtained like a fish scale. $\text{Mg}_{80}\text{Ni}_{15}\text{Y}_5$ powder consisted of amorphous phase and Mg_2Ni compound as the result by XRD and DSC measurements. However, $\text{Mg}_{80}\text{Ni}_{10}\text{Y}_5\text{B}_5$ powder was almost amorphous phase. The bulk amorphous alloys were produced by pulsed current sintering of these amorphous powders at 423 K and 500 MPa. The pore ratio was about 0.6 %. The Mg amorphous alloys had higher corrosion potentials and lower corrosion current density than AZ91D alloy and pure Mg, and their corrosion resistances of Mg alloy were improved.

KEY WORDS

amorphous powder, corrosion resistance, potential curve, bulk amorphous alloy, high pressure sintering

1 緒 言

Mg合金は軽量であるため比強度が高く、樹脂系材料に変わる材料として注目されている。しかし、耐食性が低いや剛性が低いという欠点がある。これらを補うため、アモルファス合金やナノ結晶材料の作製が試みられている。Mg系アモルファス合金は、 $\text{Mg-Ca}^{1)}$ 、 $\text{Mg-Ni}^{2)}$ 、 $\text{Mg-Cu}^{3)}$ 、 $\text{Mg-Y}^{4)}$ などの二元系合金およびこれらを基本に第三元素を添加した三元系について、超急冷することによって作製できることが報告されている。また、高圧ダイキャスト法⁵⁾や、クローズドシステムにおいてアトマイズ粉を押し出し成形する方法⁶⁾によってバルク体の作製が試みられている。これらの手法はいずれも溶解によって行われているが、Mgは溶解すると活性であり発火等の危険が伴うため、雰囲気制御が必要となり装置が複雑になるという問題がある。また、大気中で溶解する場合には地球温暖化規制ガス⁷⁾である SF_6 が不可欠である。一方、固体のMgについては発火等の危険はメカニカルアロイング(MA)などの固相反応による非平衡化が有効な手段となる。本研究では、MA法を用いて固体の状態でMg-Ni-Y系アモルファス合

金を作製し、これをパルス通電焼結することによってバルク化するとともに、その耐食性を調べた。

2 実験方法

Mg(純度99.9%)、Ni(純度99.9%)、Y(純度99.9%)、B(純度99%)の素粉末を目的組成に配合しMAを行った。MAには遊星型ボールミル(伊藤製作所製)を用い、冷風を送風することによってMA中の温度上昇を抑えてミリングを行った。ミリングボールは直径10mmのステンレス製であり、容器は容積 $5.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ (500ml)のCr鋼製を使用した。また、ボール重量/粉末重量は20とし、回転数は170r.p.m.とした。容器にはバルブを取り付け容器内の雰囲気制御できる。容器を約10Paまで真空引きした後Arガス(99.9%)を100kPaまで導入することを3回繰り返して残留酸素を低下させ、最終的に100kPaのArガス雰囲気とした。作製したMA粉末の焼結にはパルス通電焼結装置(住友炭炭、現イズミテック製)を使用した。直径10mmの円柱状および $6 \times 30 \text{ mm}^2$ の矩形状の試料が作製できる超硬型を用いて、最大加圧力500MPaで焼結した。温度条件

は、目標温度の20K低い温度まで360sで昇温し、その後目標温度まで120sで上昇させ、目標温度で300s保持した。得られた粉末および焼結体は光学顕微鏡、X線回折(XRD)、示差走査熱量測定(DSC)、走査型電子顕微鏡(エネルギー分散型組成分析, SEM-EDX)を用いて組織、構造、熱特性、組成分布を調べた。焼結体の空孔率は画像処理によって求めた。また、耐食性を調べるために、1MのNaCl水溶液中で対極を白金として分極曲線を求めた。試料は直径10mmの円柱状に作製した試料を樹脂埋めし、バフ研磨したのち使用した。測定はポテンショスタットを用いた動電位法で測定を行い、電圧の走査速度は3mV/sとした。

3 実験結果および考察

3.1 MA 粉末の合金化過程

$Mg_{80}Ni_{15}Y_5$, $Mg_{80}Ni_{10}Y_5B_5$ および $Mg_{80}Ni_5Y_5B_{10}$ について400hミリングを行った。 $Mg_{80}Ni_{15}Y_5$ および $Mg_{80}Ni_{10}Y_5B_5$ は粉末状になったが、 $Mg_{80}Ni_5Y_5B_{10}$ は粉末化せず鱗片状であった。これは、B量を増加させNi量を減少させると金属Mgの質量割合が増加し、Mgの性質が強く現れるためと思われる。純Mgをミリングするとほとんどすべての量がボールおよび容器内壁に固着する。添加元素が増加するとこの固着量が少なくなり鱗片状になる。例えば、Mg-Fe系のMAでもこの現象を見ることができる⁹⁾。このような鱗片状になると800hミリングを行っても形状に変化はなく、粉末を得ることはできなかった。また、この状態では合金化は進行しなかった。400hのMAによって粉末化した $Mg_{80}Ni_{15}Y_5$ と $Mg_{80}Ni_{10}Y_5B_5$ 合金のX線回折パターンをFig.1に示す。 $Mg_{80}Ni_{15}Y_5$ の場合、ブロードな回折ピークとともに Mg_2Ni のピークも観察され、MAにより Mg_2Ni が形成されていることがわかる。この金属間化合物は300hのミリングで発生し、400hのミリングでも消失しない。一方、NiをBで置換した $Mg_{80}Ni_{10}Y_5B_5$ の場合、わずかに Mg_2Ni のピークが残るがほぼブロードな回折パターンとなっている。これ

Fig.1 XRD patterns of mechanical alloyed $Mg_{80}Ni_{15}Y_5$ and $Mg_{80}Ni_{10}Y_5B_5$ powder milled for 400h.

は、Ni量が少ないためと思われる。また、いずれの粉末においてもYおよびその化合物のピークは見られず、YがMgに固溶していることが示唆される。平衡状態でYはMgに3.4at%しか固溶しないが、MAによって強制固溶しているものと思われる。これらの粉末のDSC曲線を調べた結果をFig.2に示す。いずれも約450Kで発熱が見られた。これは、単ロール法によって作製した $Mg_{80}Ni_{15}Y_5$ アモルファスリボンの結晶化温度とほぼ同じである⁹⁾。Bの添加によって発熱温度は変化しなかった。 $Mg_{80}Ni_{15}Y_5$ と $Mg_{80}Ni_{10}Y_5B_5$ においては400hのMA処理によって、アモルファス粉末の作製が可能であることがわかった。特に $Mg_{80}Ni_{10}Y_5B_5$ においては、ほぼアモルファス単相になる。発熱反応を起こした後の構造変化を調べるため、熱処理した粉末のX線回折パターンをFig.3に示す。いずれの粉末においても、結晶化温度以上で熱処理すると金属Mgのピークが現れ、また Mg_2Ni 化合物のピークが鋭くなっている。

Fig.2 DSC curves of mechanical alloyed $Mg_{80}Ni_{15}Y_5$ and $Mg_{80}Ni_{10}Y_5B_5$ powder milled for 400h.

Fig.3 XRD patterns of mechanical alloyed powder after heat treatment over exothermic temperature.

Fig.4 Optical microscope images of mechanically alloyed $\text{Mg}_{80}\text{Ni}_{15}\text{Y}_5$ sintered by pulsed current.

このことから、アモルファスの結晶化によって Mg と M_2Ni が形成されることがわかる。

3.2 MA 粉末の焼結

アモルファス $\text{Mg}_{80}\text{Ni}_{15}\text{Y}_5$ 粉末を結晶化温度以下で焼結温度および加圧力を変化させ、焼結密度(空孔率)におよぼす影響を調べた。円筒超硬型を用いて作製した直径 10mm の試料の光学顕微鏡像を Fig.4 に示す。焼結温度が高く加圧力が高いほど空孔率が低くなっていることがわかる。特に、焼結温度 423, 加圧力 500MPa で焼結すると、空孔率は約 0.6% となり、99% 以上の焼結密度となった。 $\text{Mg}_{80}\text{Ni}_{10}\text{Y}_5\text{B}_5$ においても同様の結果が得られた。焼結温度 423 K, 加圧力 500MPa で作製した試料の X 線回折パターンを Fig.5 に示す。焼結の時の加熱によって Mg_2Ni 化合物が析出し成長するが、アモルファス相が残存していることがわかる。焼結体のビッカース硬度は $\text{Mg}_{80}\text{Ni}_{15}\text{Y}_5$ が 275 Hv, $\text{Mg}_{80}\text{Ni}_{10}\text{Y}_5\text{B}_5$ が 255 Hv であった。 $\text{Mg}_{80}\text{Ni}_{15}\text{Y}_5$ の方がわずかに硬くなっているのは、金属間化合物による影響と思われる。直径 10mm の円盤状試料についての結果である。超硬型を異形状にすることにより、種々の形状に成形すること

が可能となる。Fig.6 に焼結試料の一例を示す。いずれの試料もアモルファス状態を保持しており、MA-パルス通電焼結法によってアモルファスバルク材を作製することが可能となった。

3.3 焼結体の耐食性

焼結温度 423 K, 加圧力 500MPa で作製した直径 10mm の焼結体について、耐食性を評価するために分極曲線を求めた。比較として純 Mg および Mg 合金として一般的な AZ91D について測定した結果を Fig.7 に示す。 $\text{Mg}_{80}\text{Ni}_{15}\text{Y}_5$ および $\text{Mg}_{80}\text{Ni}_{10}\text{Y}_5\text{B}_5$ のいずれの場合も純 Mg あるいは AZ91D と比較して腐食電位が高く腐食電流密度が低い。このことから、本合金は純 Mg や AZ91D よりも耐食性が向上することがわかる。Mg は耐食性の低い材料であるが、合金化することによって純 Mg 量が減少し耐食性が向上することが考えられる。このことは、AZ91D 合金が純 Mg よりも腐食電位が高くなる結果に現れている。しかし、Mg-Ni 系⁹⁾のように合金系および組成によっては純 Mg より耐食性が低下することが報告されており、耐食性が Mg 量のみに依存するわけではない。このような Mg-Ni 系に対して、本アモルファス合金は Y および B の添加によって、耐食性が向上している。薄膜での実験結果で Mg-Y 系においては腐食電流密度が純 Mg より低下することが報告されている¹⁰⁾ ことから、Y の添加によって Mg-Ni 系合金の耐食性も向上するものと考えられる。

Fig.5 XRD patterns of $\text{Mg}_{80}\text{Ni}_{15}\text{Y}_5$ and $\text{Mg}_{80}\text{Ni}_{10}\text{Y}_5\text{B}_5$ alloys sintered at 423K.

Fig.6 Mg amorphous alloys sintered by pulsed current.

Fig.7 Polarization curves of sintered Mg amorphous alloys compared with AZ91D alloy and pure Mg. Tests were conducted in 1M NaCl at a scan rate 3mV/s.

4 結 言

メカニカルアロイングによってMg-Ni-Y系のアモルファス粉末を作製し、これをパルス通電焼結することによってバルク体を作製した。また、バルク体の分極曲線を求め耐食性を調べ、以下の結論を得た。

- (1) $Mg_{80}Ni_{15}Y_5$, $Mg_{80}Ni_{10}Y_5B_5$, $Mg_{80}Ni_5Y_5B_{10}$ を素粉末混合によって400時間MAした結果、 $Mg_{80}Ni_{15}Y_5$ と $Mg_{80}Ni_{10}Y_5B_5$ は粉末であったが、 $Mg_{80}Ni_5Y_5B_{10}$ は鱗片状となった。粉末になった二種類の合金は、XRDおよびDSCの結果から Mg_2Ni 化合物が存在するものの、アモルファス相を有していることが分かった。特に後者はほぼアモルファス単相であった。
- (2) 粉末になった2種類の合金についてパルス通電焼結した結果、423 K, 500 MPaの条件で作製すると空孔率約0.6%のバ

ルクアモルファスを作製することができた。このバルク体は純MgやAZ91D合金よりも腐食電位が高く、耐食性が改善されていることがわかった。

文 献

- 1) A.Kato, H.Horikir, A.Inoue and T.Masumoto: "Microstructure and Mechanical Properties of Bulk $Mg_{70}Ca_{10}Al_{20}$ Alloys Produced by Extrusion of Atomized Amorphous Powders", Mater. Sci. Eng., A179/A180(1994)707-711.
- 2) S.G.Kim, A.Inoue and T.Masumoto: "High Mechanical Strengths of Mg-Ni-Y and Mg-Cu-Y Amorphous Alloys with Significant Supercooled Liquid Region", Mater. Trans. JIM, 31(1990)929-934.
- 3) A.Kato, A.Inoue, H.Horikiri and T.Masumoto: "Consolidation and Their Mechanical Properties of Amorphous $Mg_{87.5}Cu_5Y_{7.5}$ and $Mg_{70}Ca_{10}Al_{20}$ Powders Produced by High Pressure Gas Atomization", Mater. Trans. JIM, 36(1995)977-981.
- 4) H.Horikiri, A.Kato, A.Inoue and T.Masumoto: "New Mg-based Amorphous Alloys in Mg-Y-misch Metal Systems", Mater. Sci. Eng., A179/A180(1994)702-706.
- 5) A.Inoue and T.Masumoto: "Mg-based Amorphous Alloys", Mater. Sci. Eng., A173(1993)1-8.
- 6) A.Kato, T.Suganuma, H.Horikiri, Y.Kawamura, A.Inoue and T.Masumoto: "Consolidation and Mechanical Properties of Atomized Mg-based Amorphous Powders", Mater. Sci. Eng., A179/A180(1994)112-117.
- 7) 気候変動枠組条約第3回締約国会議(COP3)にて議決。
- 8) 小林, 尾崎, 杉山, 西尾: "Mg-Feのメカニカルアロイングによる合成", 粉体および粉末冶金, 46(1999)1068-1072.
- 9) 高谷松文: "マグネシウム合金の腐食技術", 材料と環境, 48(1999)476-483.
- 10) P.L.Miller, B.A.Shaw, R.G.Wendt and W.C.Moshier: "Assessing the Corrosion Resistance of Nonequilibrium Magnesium-Yttrium Alloys", Corrosion, 51(1995)922-931.