研 究

マグネシウムと低融点金属酸化物とのメカニカルアロイングと固相反応

山崎 晃弘^{☆1}, 金子 純一^{☆2}, 菅又 信^{☆2}^{☆1} 日本大学大学院生産工学研究科機械工学専攻, 〒275-8575 習志野市泉町 1-2-1.^{☆2} 日本大学生産工学部機械工学科, 〒275-8575 習志野市泉町 1-2-1.

Solid State Reaction in Mechanically Alloyed Magnesium with Addition of Low-Melting-Metal Oxides

Akihiro Yamazaki^{☆1}, Junichi Kaneko^{☆2} and Makoto Sugamata^{☆2}^{☆1} Graduate School of Industrial Technology, Nihon University, 1-2-1 Izumi-cho Narashino 275-8575.^{☆2} Department of Mechanical Engineering, College of Industrial Technology, Nihon University, 1-2-1 Izumi-cho Narashino 275-8575.

Received February 19, 2001

SYNOPSIS

Pure magnesium powders were mechanically alloyed with addition powders of low-melting-metal oxides (SnO_2 , PbO and Sb_2O_3) by using a planetary ball mill under an Ar atmosphere. After mechanical alloying, the powders were consolidated to the P/M materials by vacuum hot pressing. Solid state reaction in the mechanically alloyed powders and the P/M materials was studied by XRD and DSC. In these systems, the solid state reaction started to occur during MA processing between Mg and low-melting-metal oxides. The added low-melting metal oxides decomposed and formation of MgO and intermetallic compounds (Mg_2Sn , Mg_2Pb , Mg_3Sb_2) occurred. Such solid state reaction further progressed during hot-pressing and subsequent heat treatment. Microstructures were studied by TEM and mechanical strength was discussed by hardness values for both MA powders and P/M materials.

KEY WORDS

mechanical alloying, magnesium, low-melting-metal oxide, powder metallurgy, solid state reaction

1 緒 言

Mg合金は、実用構造用金属材料の中で最も低密度で内部減衰能が高いことから携帯用機器に非常に有利な材料であるが、溶質元素を添加したMg合金では純Mgよりも減衰能は低下する。しかし、固溶限の小さい元素(Sb, Siなど)を添加する場合は第2相が粒界に析出してマトリックスのマグネシウムの純度は純Mgとほとんど差が無いので、減衰能の低下は極力抑えられる¹⁾。一方、ダイカスト法などの溶解鑄造法で多く用いられているAZ91合金も含めてMg合金の問題点は耐熱性である。これを改善するには高温でも安定なセラミックス($\text{MgO}^{2)}$ など)や金属間化合物($\text{Mg}_2\text{Sn}^{3)}$, $\text{Mg}_2\text{Si}^{4)}$ など)をMgマトリックス中に微細分散させることで可能であると思われ、MgとSbとの金属間化合物 Mg_3Sb_2 の分散によりクリープ強度が増加したとの報告⁵⁾がある。しかし、これらを材料創製プロセスと関連づけて調べた報告は少ないのが現状である。

そこで、粉末冶金法の一つであるメカニカルアロイング(以下MA)法に着目した。MA法を適用すれば、溶解過程を伴わずに合金化が達成され SF_6 ガスを使用する必要もないため環

境に優しく、密度差の大きい元素や融点差の大きい元素の合金化も可能である。また、大きなひずみエネルギーを粉末に付与し、比較的低い温度での拡散を促進することで、結晶粒の微細化、微細均一な粒子の分散などによる材料の高強度化が達成できる。加えて、MA中およびその後の加熱中に起きる固相反応によって添加物の分解と反応生成物の微細分散を図ることも可能である。Mg粉末と SiO_2 粉末の組み合わせでMA処理した材料においては、Mg中で SiO_2 が分解して微細な MgO および Mg_2Si 粒子が生成することを報告した⁴⁾。本研究ではSn, Pb, Sbの3種類の低融点金属の酸化物粉末(SnO_2 , PbO , Sb_2O_3)をMg粉末に添加してMA処理を行った。これによりMgと低融点金属との合金化を図ることを試み、MAによる反応過程および反応に伴う機械的性質の変化を調べた。

2 試料及び実験方法

原料粉末として純Mg粉末(約 $50\mu\text{m}$)と低融点金属の酸化物粉末(SnO_2 , PbO , Sb_2O_3 ; $2\mu\text{m}$ under: 純度99.9%)を用いた。試料の配合組成をTable 1に示す。配合組成は、低融点金属が3at%

となるように決定し精密天秤を用いて秤量した。この混合粉末について遊星型ボールミル(Fritsch, P-5)により, MA処理を行った。MA処理には内容量500mlのステンレス鋼製容器と直径10mmのステンレス鋼製ボールを用いた。装填量は混合粉末25gとし, ボールと粉末の重量比が約16となるようにボール100個(402g)とミリング助剤としてのステアリン酸 $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO}_2\text{H}]$ 0.6gとともにArガスに置換したグローブボックス中でミリング容器に封入した。MAを108ks行った粉末は原料粉末装入後, 108ksまで連続運転し得られた粉末であるが, MAが54.0ksまでの粉末は適時, MA処理を止め, MA粉末を少量取り出し, その後続けて運転し作製した。

試料の作製工程の模式図をFig.1に示す。MA処理条件は, 容器の公転速度300rpmで行い, 作製したMA粉末はArガス雰囲気中で取り出した。ホットプレス(以下HP)体の作製にはMAを108ks行った粉末を用いた。MA粉末をAZ31Mg合金製容器に封入し, これを真空度 $1.33 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ の下で3.6ksかけて673Kまで昇温し, 100MPaの加圧を3.6ks行うことでHP体を作製した。

Table 1 Nominal composition of the test materials.

matrix	additive (mass%)	composition (at%)
Mg	17.0%SnO ₂	Mg-3%Sn-6%O
	22.6%PbO	Mg-3%Pb-3%O
	16.0%Sb ₂ O ₃	Mg-3%Sb-4.5%O

MA粉末とHP体における構成相の変化をX線回折(XRD: Shimadzu XD-610)および示差走査熱分析(DSC: Shimadzu DSC-50)により調べた。XRDはCuK α 線を用いて, 回折速度 $16.7 \times 10^{-3} \text{ deg./s}$ で行い, DSCは昇温速度0.167K/sで室温から873Kまで行った。また組織観察は透過型電子顕微鏡(TEM: JEOL JEM-2010)を用いて行った。TEM用試料は硝酸5vol%-エタノール溶液を用いて電解双ジェット研磨により作製し, これを加速電圧200kVで観察した。また, MA粉末に対してマイクロビッカース硬度計を, HP体に対してビッカース硬度計を用い, 20ヶ所の硬さの平均値を求めた。

3 実験結果および考察

3.1 MA中およびその後の加熱による固相反応

Fig.2にMg-SnO₂系で固相反応が起こる過程をX線回折により調べた結果を示す。Fig.2中では出発原料であるMgおよびSnO₂からの回折線も合わせて示す。SnO₂からの回折線がミリング時間の増加とともに弱くなり, MAを28.8ks行った段階で完全に消失した。一方, MAを1.8ks行った段階で早くも

Fig.1 Illustration of thermal and mechanical processes for the test materials.

Fig.2 X-ray diffraction patterns of MA powders and HP material of Mg-SnO₂ system.

Mg₂Sn からの回折線を検出できるようになった。更なる MA 時間の増加につれ、Mg₂Sn の回折線強度が増加した。加えて MgO の回折線も MA 中に検出できるようになり、HP 体を 773K で 7.2ks 加熱した試料では MgO からの回折線が明瞭になった。また、ミリング時間の増加につれて Mg のピークがブロードになった。

Mg-PbO 系および Mg-Sb₂O₃ 系についての X 線回折結果を

Fig.3 および Fig.4 に示す。Mg-PbO 系では MA を 1.8ks 行った段階で PbO からの回折線が消失し、Mg₂Pb からの回折線を検出できるようになり、ミリング時間の増加により Mg₂Pb からの回折線強度も増加した。HP 体を加熱した試料においては MgO からの回折線も検出できるようになった。Mg-Sb₂O₃ 系では MA を 1.8ks 行った段階で Sb₂O₃ からの回折線が完全に消失したが、Mg₃Sb₂ からの回折線を MA 粉末では認めることがで

Fig.3 X-ray diffraction patterns of MA powders and HP material of Mg-PbO system.

Fig.4 X-ray diffraction patterns of MA powders and HP material of Mg-Sb₂O₃ system.

きなかった。しかし、HP 体作製時の加熱およびその後の加熱により Mg_3Sb_2 および MgO からの明瞭な回折線が検出できるようになった。

以上の固相反応はFig.5に示した酸化物の標準生成自由エネルギー⁶⁾による駆動力だけでなく、Table 2に示した金属間化合物も含めた反応の駆動力^{6,7)}に基づくものである。これは反応式の左辺から右辺への反応の駆動エネルギー(298 K)であるが、非常に大きな駆動力であることが分かり、MAにより、さらなるエネルギーが導入され、比較的低温で反応が起こっ

Fig.5 The standard free energies of formation of oxides as a function of temperature.

Table 2 The driving force of displacement reactions.

reaction	ΔG° at 298K	
	kJ	kJ/molMgO
$4\text{Mg} + \text{SnO}_2 \rightarrow 2\text{MgO} + \text{Mg}_2\text{Sn}$	-712	-356
$3\text{Mg} + \text{PbO} \rightarrow \text{MgO} + \text{Mg}_2\text{Pb}$	-425	-425
$6\text{Mg} + \text{Sb}_2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{MgO} + \text{Mg}_3\text{Sb}_2$	-1355	-452

たことが窺える。MA中の固相反応で注目すべきは金属間化合物からの回折線の存在である。 Mg-SnO_2 系および Mg-PbO 系ではMAの進行に伴い回折線強度が増大し、生成量が増加していくことが分かる。

Mg-SnO_2 系、 Mg-PbO 系および $\text{Mg-Sb}_2\text{O}_3$ 系MA粉末のDSC熱分析結果をFig.6(a),(b)および(c)に示す。Fig.6(a)の Mg-SnO_2 系DSC曲線より473 K近傍に発熱ピークが得られ、MA時間28.8ks以上で、この発熱ピークが消失していることが、X線回折で得られた SnO_2 のピークの消失(Fig.2)に対応している。従って、473 K近傍の発熱ピークは SnO_2 の分解に付随したピークであることが分かる。一方、MA3.6ksの粉末を573 KまでArガス中で加熱した粉末のX線回折結果は、 MgO 回折ピークの回折線強度が増大したかの判定は不可能であったが Mg_2Sn の回折ピークの回折線強度増加という変化をもたらした。しかし、発熱ピークのないMA28.8ksの粉末を同様に加熱した粉末では加熱により結晶粒サイズが増大した結果、 Mg の回折ピークの幅が減少するのみで Mg_2Sn 等の回折線強度の増加は認められなかった。従って、Fig.6(a)の673 K~773 Kの発熱ピークは酸素の置換反応に伴う Mg_2Sn および MgO の生成の発熱ピークであると推定される。すなわちMAにより、熱力学的に不安定な添加酸化物 SnO_2 がまず分解し、次に遊離したSnおよびO(酸素)がMgと反応し、 Mg_2Sn および MgO が生成する。これが673 K~773 Kの発熱ピークに対応すると判断される。しかしFig.6(b)の Mg-PbO 系および(c)の $\text{Mg-Sb}_2\text{O}_3$ 系のDSC曲線ではミリング時間の変化に基づく著しいピークの変化は認められなかった。このことは1.8ksのMAですでに添加酸化物からの回折線が消失しているXRD結果と対応しており、添加酸化物の分解に伴う低温側の発熱ピークは現れていない。従って、 Mg-PbO 系、 $\text{Mg-Sb}_2\text{O}_3$ 系では MgO など金属間化合物の生成による発熱ピークのみが673 K~773 Kに現れている。 SnO_2 のみが7.2ksのMA時間まで残存していることは他の系に比べて1 molあたりの MgO 生成のために必要な反応の駆動力が低い(Table 2)ためと思われる。

Fig.6 DSC curves of MA powders at various milling times; (a) Mg-SnO_2 system, (b) Mg-PbO system and (c) $\text{Mg-Sb}_2\text{O}_3$ system.

3.2 MA 粉末の硬さ

MA時間の増加に対するMA粉末の硬さの変化をFig.7に示す。全ての系においてMAを行うことにより、硬さは急激に上昇しHV140にまで達し、その後は緩やかに増加してHV150以上にまで達した。これはMAにより酸化物粒子の微細分散が図られ、そこに塑性ひずみが導入されて転位密度が上昇したためMA初期段階で急激に硬さが上昇したと思われる。やがてMA時の摩擦熱などにより動的回復も起こり微細な転位セル構造が形成され、さらにセル壁の転位密度の増加とともに粒界方位差が増大してナノ結晶組織が形成され⁸⁾、それとともに硬さの増加が飽和状態に達したと推定される。

3.3 HP 体の硬さ

HP体の硬さをFig.8に示す。Fig.8中の硬さは空気炉中で各温度での加熱を7.2ks行い、その後、室温まで空冷し、室温で硬さを測定した値である。全ての系においてHPまま材ではHV90程度の硬さを示し、MA108ks行った粉末よりもHV70程度の硬さの低下が見られた。これはHP体作製時の加熱によりMAに

より導入された加工硬化の回復が起こったためであると推測できる。また、HP後の573Kまでの加熱では硬さの大きな低下は認められず、HV85以上の硬さを維持できた。そこで573Kでの軟化曲線を得るために573Kでの加熱を空気炉中で1.38Ms(384h)まで行い、室温で硬さを測定した結果をFig.9に示す。長時間の加熱による著しい軟化は認められずHV75以上の硬さを維持し続けた。また、573Kで約1.38Msまで加熱した試料にX線回折を行った結果、金属間化合物(Mg₂Snなど)/Mg(共に相対強度100の回折線を使用)の回折線強度比はHPまま材のそれと比べてほとんど変化がなく、773Kで7.2ks加熱した試料での回折線(Fig.2)に比べて強度比が低く、回折線の幅が広がりを持っていた。これは673KでHPを行った材料を573Kで加熱しても組織変化は起こりにくいことを示している。一方、673Kでの加熱により硬さの大きな低下が起こったのは(Fig.8)、セルと金属間化合物の粗大化が起こったためと推察できる。

3.4 HP 体の組織

Fig.10にMg-SnO₂系HPまま材のTEM組織写真を示す。

Fig.7 Hardness of MA powders as a function of milling time.

Fig.8 Changes in hardness of HP materials on isochronal heating for 7.2ks at various temperatures.

Fig.9 Changes in hardness of HP materials annealed at 573 K.

Fig.11 Crystallite size of MA powders of Mg-Sb₂O₃ system as a function of milling time. Fig.10 Transmission electron micrographs of as-HP material of Mg-SnO₂ system; (a) bright field image and (b) diffraction pattern taken from the observed area.

Fig.10(a)は明視野像であり、Fig.10(b)はFig.10(a)の視野とほぼ同等の視野から得られた電子回折パターンである。この電子回折パターンの指数付けは、試料がMg, MgOおよびMg₂Snにより構成されていると考えて、行った。HP時の加熱によりひずみの回復が起こっており、転位密度の高い領域は認められないが、Fig.10(a)に認められるように微細結晶粒組織(粒径: 300nm以下)を示した。ここで、一例としてMg-Sb₂O₃系MA粉末のX線回折結果(Fig.4)からMgの回折角度と回折ピークの半価幅を求めて、(1)式のScherrerの式に基づいて求めた結晶粒サイズをMA時間の変化に対してFig.11に示す。Mgの各々の回折ピークについて求めた結晶粒サイズの測定値の範囲をエラーバーで示しており、その平均値の変化を示している。なお、半価幅は実測した半価幅(B_{exp})をそのまま用いず、十分焼鈍した純Mg粉末の半価幅(B_{inst})を用いて、(2)式により補正した半価幅(B_{sample})を用いた。

$$t = \frac{0.9\lambda}{B_{\text{sample}} \cos \theta} \quad (1)$$

ただし、 t : 結晶粒サイズ、 λ : 入射X線の波長、 B : 半価幅、 θ : Bragg角

$$B_{\text{sample}}^2 = B_{\text{exp}}^2 - B_{\text{inst}}^2 \quad (2)$$

他の二つの系でもほぼ同様の結果が得られたが、MA時間の増加につれて結晶粒サイズが減少し、約40nmの結晶粒サイズまで組織の微細化が起こった。このMA粉末の結晶粒サイズに比べて、HPまま材ではHP時の加熱によって、結晶粒成長が起こったことが分かる。しかしFig.10(b)ではリングパターンを示すなどHPまま材では、なおサブミクロンの微細な結晶粒組織であり、MgO等の微細分散によるピン止め効果のためにHP時の加熱による粒成長が抑制されたことが窺える。

4 ま と め

Mg粉末に低融点金属の酸化物(SnO₂, PbO, Sb₂O₃)粉末を添加しMA処理を行い、MA108ks行った粉末をもとに真空ホットプレスによりHP体を作製した。固相反応によるMgと低融

点金属との合金化の過程, および低融点金属の酸化物を加えたことによる硬さの変化を調べ, 以下の知見を得た.

- (1) MA 中およびその後の加熱で, Mg マトリックス中に分散した酸化物 (SnO_2 , PbO , Sb_2O_3) 粒子が分解して, 金属間化合物 (Mg_2Sn , Mg_2Pb , Mg_3Sb_2) と MgO の生成が認められた.
- (2) Mg-SnO_2 系および Mg-PbO 系では MA 処理中に Mg_2Sn および Mg_2Pb が生成しはじめたが, $\text{Mg-Sb}_2\text{O}_3$ 系では MA 中には Mg_3Sb_2 の生成は起こらなかった.
- (3) MA 時間の増加とともに MA 粉末の硬さは増加し, MA 初期では急激に硬さが増加したが, その後の MA では硬さは緩やかに増加し, HV150 以上にまで達した.
- (4) HP まま材では MA 粉末に比べて HV70 ほど低下したが, 約 HV90 の硬さを示した. HP 体を 573 K までの各温度で 7.2 ks の加熱を行ったところ硬さの低下は見られなかったが, 673 K での 7.2 ks の加熱で軟化が起こった.
- (5) 全ての系において, MA 粉末では約 40 nm の結晶粒サイズを示した. HP まま材では HP 時の加熱により回復および再結晶が起こったが, 粒径が 300 nm 以下の微細結晶粒組織が得られた.

謝 辞

おわりに, 本実験に卒業研究生として協力された大野泰嗣および河西真人両氏に深く感謝する. 本実験に助言を頂いた

久保田正広助手に深謝の意を表する.

文 献

- 1) 市川理衛, 谷川隆俊: "鑄造マグネシウム合金の内部減衰能におよぼす合金成分の影響", 軽金属, 12(1962)135-140.
- 2) 諸住正太郎, 菊地迪夫, 幸田成康: "マグネシウム合金粉末押出し材の機械的性質", 軽金属, 15(1965)55-64.
- 3) 久恒中陽, 西成基: "マグネシウムを主とするアルミニウム-錫-マグネシウム合金の時効について", 軽金属, 12(1954)111-117.
- 4) 山崎晃弘, 金子純一, 菅又信: "メカニカルアロイング法による Mg-SiO_2 系の固相反応", 粉体および粉末冶金, 48(2001)61-66.
- 5) Y. Guangyin, S. Yangshan and D. Wenjiang: "Effects of Sb Addition on the Microstructure and Mechanical Properties of AZ91 Magnesium Alloy", Scripta Mater, 43(2000)1009-1013.
- 6) I. Barin: Thermochemical Data of Pure Substances, VCH, New York, (1989).
- 7) O. Kubaschewski, C.B. Alcock and P.J. Spencer: "Materials Thermochemistry, 6th Edition", Pergamon Press, (1993).
- 8) H.J. Fecht, E. Hellestern, Z. Fu and W.L. Johnson: "Nanocrystalline Metals Prepared by High-Energy Ball Milling", Metal. Trans., 21A(1990)2333-2337.