

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 6 月 19 日現在

機関番号：82670

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26820330

研究課題名(和文) TLPによる難焼結マグネシウムの酸化皮膜を介した焼結挙動の解明

研究課題名(英文) Elucidation of Behavior of sintering-resistant magnesium with oxide film by TLP

研究代表者

岩岡 拓 (IWAOKA, Taku)

地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター・開発本部開発第一部機械技術グループ・副主任研究員

研究者番号：50510898

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,200,000円

研究成果の概要(和文)：マグネシウム粉末は大きい塑性変形と表面酸化物の破壊で焼結するのが一般的であるが、本研究では、低融点金属粉と表面酸化物がある純マグネシウム粉末の二成分混合物を、加熱と加圧中の脱ガスの後に、遷移的液相(TLP)によって823 Kで10 minの焼結を行った。脱ガスは二段階の加圧の圧粉で残留した開気孔によって行われた。旧粉末粒子界および結晶粒界に形成された金属間化合物の寸法は焼結混合物の強度特性に影響を及ぼした。その結果、Mg-Sn系焼結体の抗折力と曲げ歪は鑄放しままのAZ91よりも優れていた。この押出しを使わない焼結(遷移的液相焼結)は金属間化合物の寸法制御による強度特性の改善の余地を残す。

研究成果の概要(英文)：Generally, magnesium powder is sintered by a large plastic deformation and surface oxide destruction is caused during the hot extrusion process. However, in this study, the binary mixtures of a low-melting-point metal powders and the pure magnesium powder with surface oxide were sintered by transient liquid phase (TLP) at 823 K for 10 min after they were degassed during heating and pressing. The degassing was carried out by the open pore remaining in the compact processed at two pressure steps. The size of the intermetallic compound formed at the old powder particle boundary and grain boundary influenced the strength characteristics of the sintered mixtures. As a result, the transverse rupture strength and bending strain of Mg-Sn type sintered compacts were superior to those of as-cast AZ91. This sintering technique without extrusion, the traditional liquid phase sintering, leaves room for improving strength characteristics by controlling the size of an intermetallic compound.

研究分野：粉末冶金

キーワード：マグネシウム 粉末冶金 液相焼結 金属間化合物 抗折力 結晶粒微細化 強度 延性

1. 研究開始当初の背景

マグネシウムは軽量かつ高比強度（比強度：強度 / 密度）であり、他材と同等の剛性設計で比較した場合、厚肉にも関わらず軽量性を損なわない材料である。また、マグネシウムの結晶粒微細化は、高強度化や室温超塑性の発現に有効であり、制振性にも影響を及ぼすことから、強度と延性が要求される軽量小型部品や振動吸収材への適用が期待される。

結晶粒微細化法の一つに、微細結晶粒を持つマグネシウム粉末を焼結する方法が考えられる。しかし、現状のマグネシウムの粉末冶金は、粉末表面に形成される酸化皮膜によって焼結が阻害されるため、酸化皮膜の破壊と分散を目的とした強加工（ホットプレスや熱間押し出し等）が必ず併用される。そのため、工程の複雑化や加工方向に依存した形状付与により、粉末冶金の特長の高品質で寸法精度に優れた複雑形状部品の経済的製造の妨げとなり、実用化には至っていない。

2. 研究の目的

これまでに、低融点金属粉を添加することで、単軸成形であっても純マグネシウム粉末の焼結性が向上し、鑄造材よりも優れた強度が得られることが現象的にわかっている。この現象を理解し上手に利用すれば、実用化の点で不利な強加工を必要としない新たな焼結法の適用が期待される。しかし、焼結体のミクロ組織変化や強度特性に及ぼす焼結挙動の詳細は不明である。

そこで、本研究では、マグネシウム焼結体のミクロ組織変化に及ぼす添加元素粉末の種類、量および結晶粒径等の影響について、強度特性と合わせて検討を行い、酸化皮膜を介した強度特性に優れた難焼結マグネシウムの焼結挙動の解明を目的とした。

3. 研究の方法

(1) 各合金系の焼結過程の解明

純マグネシウム粉末に各元素粉末（Al、Zn、Sn、Bi、Sb）を混合した2元系焼結体の焼結温度とミクロ組織の関係から、各液相の充填や生成挙動を調べ、焼結過程を解明した。さらに、このミクロ組織変化に対応した強度特性を調べ、強度特性に優れた合金系を見出した。

(2) 酸化皮膜を介する焼結界面の観察

粉末表面に形成される酸化皮膜のMgOが焼結界面に存在し、接触と拡散による金属結合を阻害する。したがって、強度変化が起こるとすればこの焼結界面で起こる現象把握が重要である。ゆえに、本研究の合金系における焼結界面の構造を把握するために観察を行った。

(3) 焼結界面生成相の強度に及ぼす影響の調査

焼結界面で形成される相が強度特性に影響を及ぼしているとする、優れた強度特性

を安定的に得るためには支配因子を制御する必要がある。ゆえに、強度特性に及ぼす支配因子の調査を行った。

4. 研究成果

(1) 各合金系の焼結過程の解明

マグネシウムの合金系のほとんどが共晶点を持つため、共晶点の大きさはマグネシウムの焼結過程に影響を及ぼす。例えば、Mg-Zn系とMg-Sn系はそれぞれ340（613K）、561（834K）の共晶点をMg側に持つことが状態図からわかる。

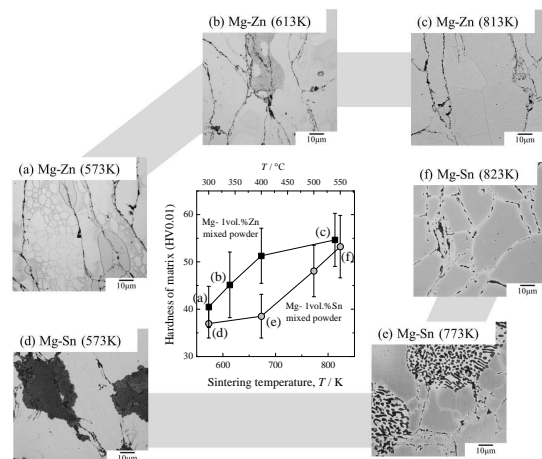


図1 焼結温度変化にともなう母相硬さと焼結組織の変化

図1は焼結温度の増加にともなう母相硬さと焼結組織の変化を示す。上側(a)、(b)、(c)がMg-Zn系、下側(d)、(e)、(f)がMg-Sn系であり、中央に各組織の母相硬さ変化を示す。焼結温度の増加にともない硬さが増加し、添加した元素粉末（Zn粉およびSn粉）が分解・拡散していることから、固溶強化が起こったと考えられる。また、共晶点近傍で晶出物が形成され、さらに温度が上昇すると分解・拡散し、マグネシウムの結晶粒界や焼結界面に再形成することがわかった。

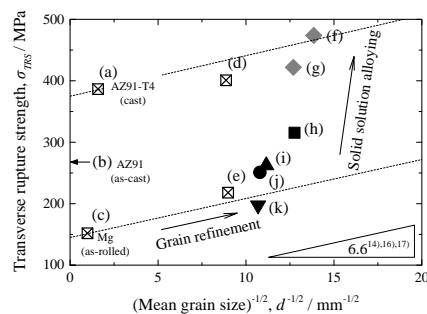


図2 焼結体の抗折力に及ぼす平均結晶粒径の影響

図2にマグネシウム焼結合金の抗折力と結晶粒径の関係を示す。図中の□プロットが鑄造または圧延材、黒色プロットが本実験の焼結材、灰色プロットが強制的に固溶化を進

めたアトマイズ粉の焼結材である。溶製材（ casting material, rolled material ）に比べて焼結材は原料が粉末であるためプロセスの出発の時点で結晶粒が微細であり、結晶粒微細化（ Grain refinement ）により、本焼結材料はホール・ペッチ則に従い抗折力が増加し、さらに、合金元素の固溶強化により抗折力が増加した。黒色プロットの2元系焼結合金の中では(h)のMg-Sn系が最も高強度であった。以上から、共晶反応をともなう焼結を達成し、結晶粒微細化と固溶強化による高強度化が発揮された最適な合金系はMg-Sn系であり、低融点かつ高共晶点を持つ系が焼結に最適であることが明らかとなった。

(2) 酸化皮膜を介する焼結界面の観察

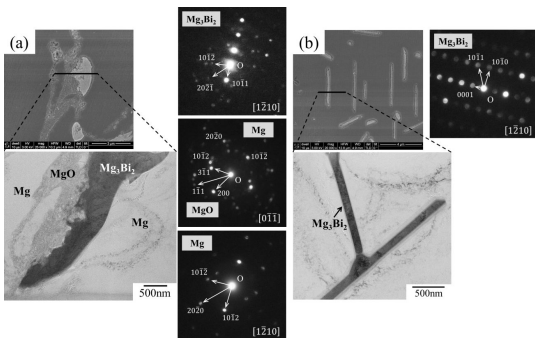


図3 Mg-Bi 焼結界面のTEM像: (a)焼結界面、(b)Mg 結晶粒内

図3にMg-Bi 焼結界面のTEM（透過型電子顕微鏡）観察結果を示す。この結果から焼結過程で液相から形成される相は金属間化合物（IMC: Intermetallic compound）であることが裏付けられ、酸化皮膜のMgOの複雑な形態に適合してIMCが形成され、酸化皮膜を介して粉末間の結合を強化していることが明らかとなった。さらに、ビスマス（Bi）を添加した場合は針状あるいは平板状のIMCが形成されることから、この形状が転位の移動の妨げとなれば耐熱強化も期待される。

(3) 焼結界面生成相の強度に及ぼす影響の調査

焼結界面の形成相はIMCであり焼結を補助する役割を担うことがわかったが、同時に、脆化の要因にもなり得ることから、強度特性（抗折力と曲げ歪）とIMCの平均寸法の間を調べた。その結果を図4に示す。

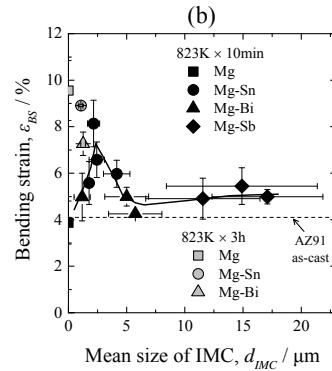
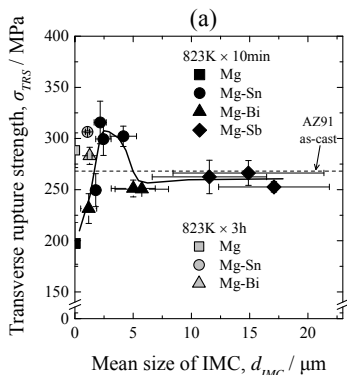


図4 焼結体の(a)抗折力と(b)曲げ歪に及ぼすIMCの平均寸法の影響

抗折力と曲げ歪は言い換えると強度と延性の指標となる。どちらも平均IMC寸法が約 $2.5\mu\text{m}$ で最大となり、それを達成する合金系がMg-Sn系であることが判明した。また、焼結時間を延長し焼結をより進行させると $2.5\mu\text{m}$ 以下でもさらに向上することが示唆された。

そこで、本計画には当初予定していなかったが、強制的に合金元素を固溶化できるアトマイズ法を用いてMg-Sn-Zn系の合金粉末を作製し同様に調査を行った。その結果を図5に示す。

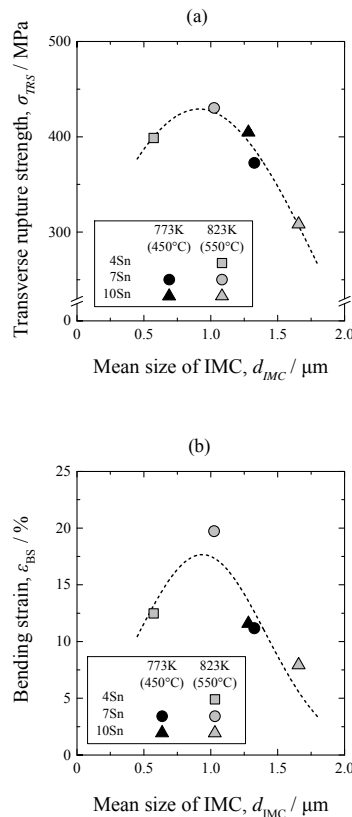


図5 Mg-Sn-Zn系焼結合金の(a)抗折力と(b)曲げ歪に及ぼすIMCの平均寸法の影響

アトマイズ法で作製したMg-Sn-Zn系粉末は粉砕法で作製された粉末よりも粉末表面

の酸素量は少ないが、ある程度の酸化皮膜は形成されており、大気中でも安定した取扱いが可能であった。図中の 4Sn、7Sn、10Sn はそれぞれ 4、7、10 mass%スズ (Sn) を添加した焼結体である。7Sn が強度と延性が最も良く、その時の IMC の平均寸法は約 1 $\mu$ m であることが明らかとなった。補足として、焼結を補助する液相を粉末間に生成させるには合金粉の場合、あらかじめ添加された Sn を焼結中に粉末表面に偏析させる必要があるが、その最適量が 7mass%であるかどうかは別途検討の余地がある。

以上の結果を踏まえて、安定的にマグネシウム合金粉末が製造可能で、大気中で取扱い易く焼結性が良好であれば、今後、粉末冶金への適用だけでなく、将来の 3D 積層造形技術にも適用が期待され、マグネシウム合金の合金種の増加と適用範囲の拡大につながると考えられる。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 2 件)

T. Iwaoka, M. Aonuma, M. Nakamura:  
"Effect of the Mean Size of Fine Intermetallic Compounds on the Strength Property of Sintered Magnesium Alloy by Gas Atomization", J. Jpn Soc. Powder and Powder Metallurgy, 査読付, 63 (2016) 657-662

岩岡 拓、青沼 昌幸、中村 満：“低融点金属粉を添加した焼結マグネシウムの組織と強度”、軽金属、査読付、65 (2015) 269-274

<http://doi.org/10.2464/jilm.65.269>

[学会発表](計 5 件)

小林 凌、岩岡 拓、中村 満、水本 将之:(一社)粉体粉末冶金協会平成 27 年度秋季大会概要集 (2015) 144

T. Iwaoka, M. Masayuki, M. Nakamura: 3rd International Conference of Powder Metallurgy in Asia (APMA2015, Kyoto University Clock Tower Centennial Hall) 102

石橋 陽亮、村田 穂高、松井 良剛、岩岡 拓、畠山 賢彦、砂田 聡:(一社)粉体粉末冶金協会平成 26 年度秋季大会概要集 (2014) 27

岩岡 拓、青沼 昌幸、中村 満:(一社)軽金属学会第 126 回春期大会講演概要、(2014) 157-158

陳場 雄介、岩岡 拓、中村 満:(一社)粉体粉末冶金協会平成 25 年度秋季大会概要集 (2013) 85

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

岩岡 拓 (IWAOKA, Taku)

地方独立行政法人・東京都立産業技術研究センター・開発本部開発第一部・機械技術

グループ・副主任研究員

研究者番号: 50510898

(2)研究協力者

青沼 昌幸 (AONUMA Masayuki)

地方独立行政法人・東京都立産業技術研究センター・開発本部開発第一部・機械技術グループ・主任研究員

研究者番号: 10463051

中村 満 (NAKAMURA Mitsuru)

岩手大学・工学部・教授

研究者番号: 60237435