



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	遠心力固相法によるチタン粒子分散マグネシウム基傾斜機能材料の開発
Author(s)	佐藤, 隆芳; 渡辺, 義見; 三浦, 誠司 他
Citation	軽金属, 54(11), 522-526 https://doi.org/10.2464/jilm.54.522
Issue Date	2004
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/75093
Type	journal article
File Information	Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 54, No. 11 (2004), pp. 522-526.pdf



遠心力固相法によるチタン粒子分散マグネシウム基 傾斜機能材料の開発

佐藤隆芳*・渡辺義見**・三浦誠司***・三浦博己****

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 54, No. 11 (2004), pp. 522-526

Development of Ti particle-dispersed Mg-based functionally graded materials by a centrifugal solid-particle method

Ryuhō SATO*, Yoshimi WATANABE**, Seiji MIURA*** and Hiromi MIURA****

Three kinds of magnesium based titanium particles-dispersed functionally graded materials (FGMs) were fabricated by a centrifugal solid-particle method. Materials were pure magnesium, AZ91D (9.23Al-0.7Zn-0.028Si-0.23Mn-0.0019Fe-0.0014Cu-0.001Ni-0.0009Be-bal.Mg) and Mg-6mass%Zn alloys. The specimen shape was cylinder with 15-20 mm in length. Microstructures of FGM specimens were observed using an optical microscopy (OM) or a scanning electron microscopy (SEM). 2 vol%Ti was added into Mg-6mass%Zn by a vortex addition technique in order to fabricate Mg-6mass%Zn-2 vol%Ti master alloy. It was found that a large number of titanium particles were observed in the outer region of the cylinder, since the titanium particles migrate to outer region during the centrifugal solid-particle method. In this way, the magnesium based titanium particles dispersed FGM can be successfully fabricated by the centrifugal solid-particle method. Moreover, Vickers hardness increases with increasing the amount of titanium particles.

(Received April 26, 2004)

Keywords: magnesium, centrifugal casting, functionally graded material, titanium particle, microstructure, hardness

1. 緒 言

実用構造金属の中で最も低密度であり、資源が豊富なことやリサイクリングが可能なことなどより、マグネシウムおよびその合金は樹脂系材料の代替として近年注目されている¹⁾。しかしながら、マグネシウムは化学的に活性なアルカリ土類金属であり、燃えやすい、さびやすいといった欠点を持っている。また、アルミニウム合金やチタン合金に比べ、マグネシウム合金は剛性や強度が劣ることも、実用化への弊害となっている²⁾。そこで、上記の欠点を克服すべく、マグネシウム基複合材料の開発が進められている^{3)~5)}。

ところで、チタンはマグネシウムと比較して密度は大きいものの、硬くかつ延性も有する。チタンとマグネシウムとは互いに固溶しにくく、濡れ性がよいことも知られている。また、マグネシウムにチタン粒子を分散させることにより、粒界破壊に対して粒界に分布したチタンが抑止する効果も報告されている⁶⁾。したがって、マグネシウム母材中にチタン粒子を分散させることにより、低密度性を損ねることなく、機械的性質が向上できると考えられる。ここで、マグネシウム母材中のチタン粒子を傾斜機能材料化^{7),8)}させることにより、

硬さや変形特性の傾斜など、さらなる機能の付与が可能となる。

これまで、種々の傾斜機能材料製造法が開発されているが^{6),7)}、本研究ではアルミニウム基傾斜機能材料の製造において実績のある遠心力法^{9)~11)}を採用した。ここで、遠心力法とは、第二相粒子あるいは晶出可能な粒子を含む金属溶湯に遠心力を印加し、主として分散粒子と金属溶湯との密度差に起因する遠心力の差により生じる移動速度差を用いて組成傾斜を制御する製造方法である。遠心力法による傾斜機能材料の製造方法は二種類に分けられる。一つは、遠心力印加時に第二相粒子が固相として存在する場合であり、その製造方法を遠心力固相法と呼んでいる。これに対し、もう一つは、第二相粒子が加熱により溶解し、遠心力印加中に粒子が晶出する場合であり、遠心力晶出法と呼ばれている。**Fig. 1**にマグネシウム-チタン系平衡状態図を示す¹²⁾。10 mass%以下のチタン粒子を含むマグネシウムを750°C以下で溶解した場合、チタン粒子は常に固相粒子として存在する。したがって、マグネシウム-チタン系は広義の遠心力固相法が適用できる系といえる。

本研究では、マグネシウム基傾斜機能材料の開発とその機械的性質の評価を目的とする。純マグネシウム、AZ91D

* 信州大学大学院工学系研究科機能機械学科専攻 (〒386-8567 長野県上田市常田3-15-1)。Graduate Student, Department of Functional Machinery and Mechanics, Shinshu University (3-15-1, Tokida, Ueda-shi, Nagano 386-8567).

** 信州大学繊維学部機能機械学科 (上田市)。Department of Functional Machinery and Mechanics, Shinshu University (Ueda-shi, Nagano). E-mail: yoshimi@shinshu-u.ac.jp

*** 北海道大学大学院工学研究科物質工学専攻 (札幌市)。Division of Materials Science and Engineering, Hokkaido University (Sapporo-shi, Hokkaido).

**** 電気通信大学電気通信学部知能機械工学科 (調布市)。Department of Mechanical Engineering and Intelligent Systems, The University of Electro-Communications (Chofu-shi, Tokyo).

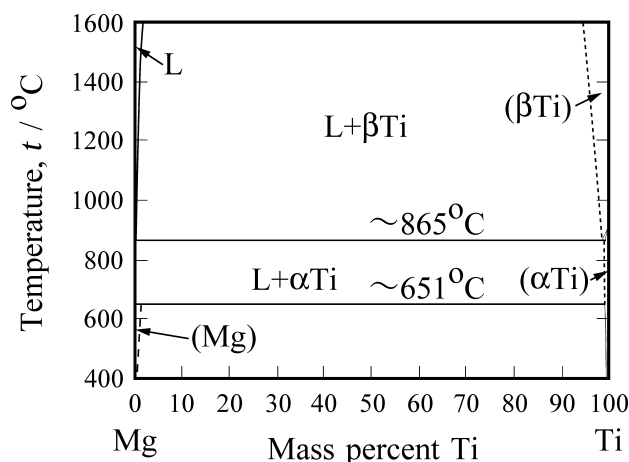


Fig. 1 Equilibrium phase diagram of Mg-Ti system after Massalski¹¹⁾.

(Mg-9 mass%Al-1 mass%Zn-0.2 mass%Mn) 合金および Mg-6 mass%Zn 合金を母材として用い、遠心力固相法を適用してチタン粒子を傾斜的に分散させたチタン粒子分散マグネシウム基傾斜機能材料の製造を試みた。そして、製造した傾斜機能材料の組織を詳細に調査した。更に、試料各位置におけるチタン粒子の体積分率および硬さを測定し、チタン粒子の分散状態や組織と硬さとの関係について検討した。

2. 実験方法

本研究では、母材として純マグネシウム（純度 99.95% 以上）、AZ91D 合金および Mg-6 mass%Zn 合金を、分散材として粒子径が 10 μm （純度 99.9%）および 45 μm （純度 99.1%）のチタン粒子を用いて、遠心力固相法を適用し傾斜機能材料を製造した。Fig. 2 は試料製造に使用した遠心力印加装置の概略図である。図に示すように装置全体は真空容器内に設置されている。予備排気を行った後、アルゴン置換を行うことにより、アルゴン雰囲気下での溶解、遠心力印加を可能とした。試料製造時における溶解温度および印加した重力倍数は試料ごとに異なるため、実験結果に記載する。ここで重力倍数 G とは、遠心力を重力で規格化したものであり、次式で表される。

$$G = \frac{2\pi^2 D N^2}{g} \approx 2 D N^2 \quad (1)$$

式中、 N は回転数 (s^{-1})、 D は回転軸と試料との距離 (m)、であり、本実験では試料の回転軸から一番遠い位置で 0.09 m である。なお、本実験では、遠心力印加場で溶解し、鋳造は行わずその場で凝固させた。また、遠心力印加は目的温度に到達した後、凝固が完了するまでとした。昇温時に遠心力を印加しなかったのは、長時間の遠心力印加によってチタンの存在する領域と存在しない領域の二層に分離する可能性を考慮したためである。

製造したシリンダ形状傾斜機能材料を遠心力方向に切出して、組織観察用試料を行った。試料位置を Fig. 2 のように遠心力方向に規格化した。ここで、0.0 は試料の回転軸に一番近い位置、1.0 は試料の回転軸から一番遠い位置を表している。以後、試料の回転軸に近い位置を内側、回転軸に遠い位置を試料の外側と呼ぶことにする。試料の観察面を研磨し、

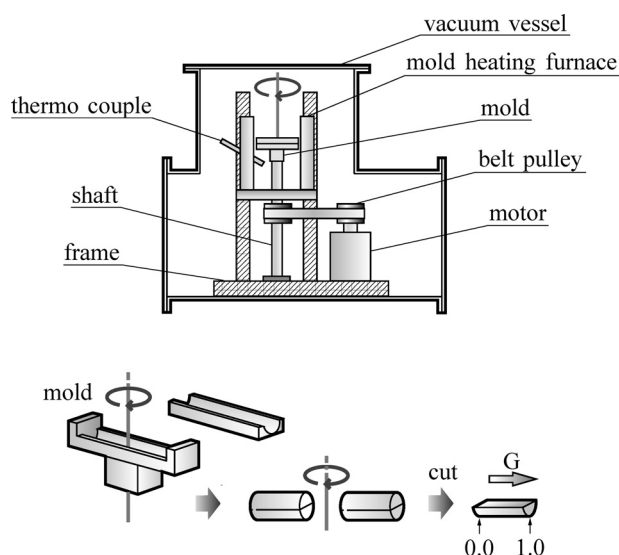


Fig. 2 Apparatuses for the centrifugal solid-particle method performed in this study. The abscissa in this figure is the normalized position, and 0.0 and 1.0 of normalized position are inside and outside surface of peripheral position, respectively.

光学顕微鏡 (OM) と走査型電子顕微鏡 (SEM) とを用いて組織観察を行った。加えて、電子線プローブマイクロアナライザ (EPMA) およびプローブ径 0.8 mm の蛍光 X 線分析を用いた元素分析により組織を詳細に調査した。また各領域におけるチタン粒子の体積分率を、光学顕微鏡組織写真あるいは元素マッピングにより測定した。更に、機械的性質の調査として、試料各位置におけるビッカース硬さを荷重 1 kg、印加時間 30 秒の条件で測定した。

3. 実験結果と考察

3.1 マグネシウム合金母材の外部にチタン粒子を配置した状態での遠心力固相法の適用

母材にはダイカスト用マグネシウム合金として幅広く使用されている AZ91D マグネシウム合金を用いた。まず、AZ91D マグネシウム合金を金型内に隙間なく配置できるように円柱形状に機械加工した。分散材には粒子径の異なる二種類のチタン粒子を用いた。ここで、チタン粒子の含有率は 10 mass% とした。遠心力印加時において、チタン粒子が容易に母材の溶融マグネシウム合金内に分散すべく、Fig. 3 に示すようにマグネシウム合金の外部、回転軸に近い部分にチタン粒子を配置した。溶解温度は AZ91D マグネシウム合金の融点よりも 50°C 高い 730°C とし、遠心力印加時においてチタン以外の金属すべてが液相となるようにした。なお、印加した重力倍数は 40 あるいは 120 である。

異なる条件、すなわちチタン粒子径が 10 μm で印加重力倍数 40、チタン粒子径が 45 μm で印加重力倍数 40、およびチタン粒子径が 45 μm で印加重力倍数 120 にて製造した各試料における光学顕微鏡組織写真を Fig. 4 に示す。矢印の方向が遠心力方向である。写真の濃い色の部分が母材のマグネシウムであり、薄い色の部分がチタン粒子である。チタン粒子の富化した領域における光学顕微鏡組織を Fig. 5 に示す。溶湯がチタン粒子の隅々まで行きわたっており、マグネシウムとチタンとは濡れ性のよいことが確認できた。しかしながら、

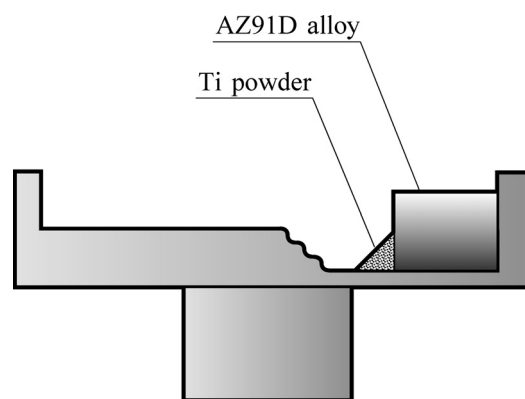


Fig. 3 Setting of the AZ91D magnesium alloy and titanium particles in the mold.

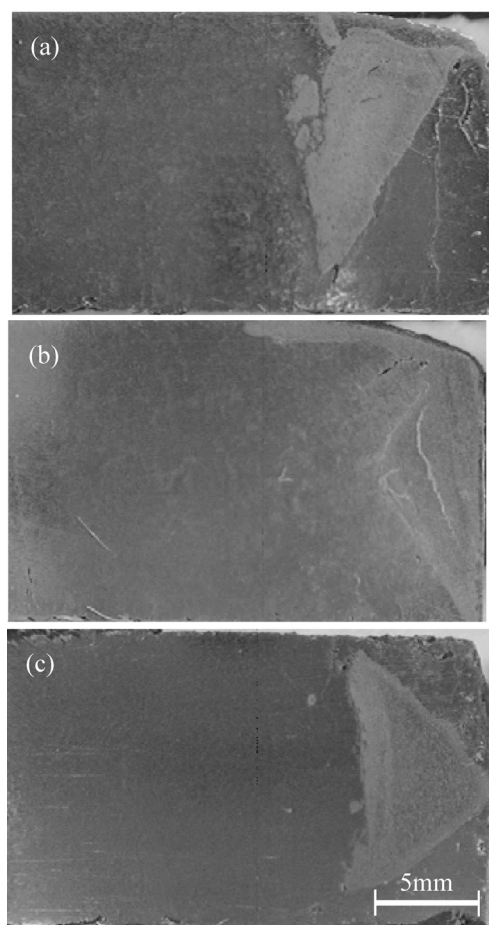


Fig. 4 OM photographs of the AZ91D magnesium alloy based specimens. Particle size of titanium and applied G number are (a) $10\mu\text{m}$ and 40, (b) $45\mu\text{m}$ and 40, and (c) $45\mu\text{m}$ and 120. The direction of centrifugal force is indicated by an arrow.

Fig. 4 および Fig. 5 に示すようにチタン粒子は凝集しており、その凝集部分は三角形の形状をしている。これは金型にチタン粒子を配置したときの形状に酷似している。このことから、遠心力印加時においてチタン粒子は溶融マグネシウム合金中に分散せずに、金型に配置したときの形状を保ったまま試料内側から試料外側へ移動したと考えられる。したがって、この手法によってチタン粒子を分散させることは困難であるこ

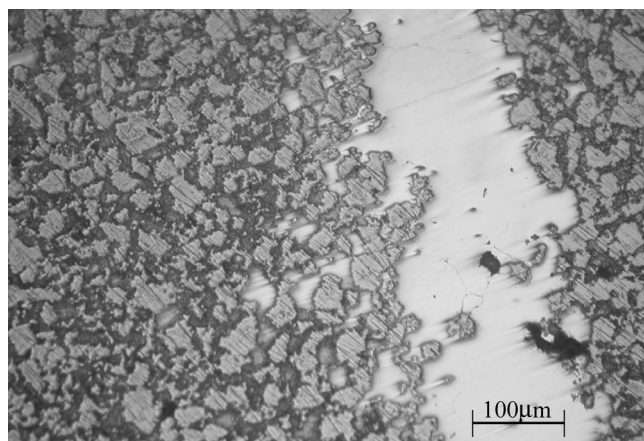


Fig. 5 High magnification OM photograph of the AZ91D magnesium alloy based specimen.

とがわかった。

チタン粒子凝集部において、蛍光 X 線分析を行ったところ、マグネシウム母材中のアルミニウム濃度が非常に多くなっており、その組成はマグネシウム-アルミニウム二元系状態図における共晶に近いことがわかった。また、SEM-EPMA により、チタン粒子の外周部にアルミニウムが固溶した領域も存在していた。以上より、高アルミニウム濃度の初期融液が毛管現象によってチタン粒子間に浸透し、その凝集・焼結に関与した可能性がある。このように、アルミニウムを含む AZ91D 合金に遠心力固相法を用いることは、融液組成から考えて問題があることが判明した。

3.2 純マグネシウム母材に設けた細孔内にチタン粒子を充填させた試料を用いた遠心力固相法

前述の実験で、チタン粒子を単にマグネシウム母材の外部に配置するだけでは、配置したときの形状を保ったまま粒子の移動が生じ、チタン粒子を分散させることができなかった。そこで、あらかじめマグネシウム母材内にチタン粒子を配置することにより、チタン粒子がマグネシウム母材内に分散するのではないかと考えた。前述の実験で、AZ91D への遠心力法の適用には問題があることが判明したため、この実験では純マグネシウムを母材とした。

円柱形状に加工を施した市販の純マグネシウムに、直径 1.5mm 、深さ 10mm の細孔を開けた。そして細孔に $1\text{mass}\%$ もしくは $1.6\text{mass}\%$ のチタン粒子（粒子径は $10\mu\text{m}$ あるいは $45\mu\text{m}$ ）を充填させた後、棒で栓をした。ここでチタン粒子を充填させた試料の模式図を Fig. 6 に示す。

次に、この試料を用いて遠心力固相法を適用し、傾斜機能材料を製造した。すべての試料において、溶解温度は遠心力印加時に母材マグネシウムが液相となる 680°C とした。

一例として、重力倍数が 30、充填チタン粒子量が $1.6\text{mass}\%$ 、チタンの粒子径が $10\mu\text{m}$ の条件で作製した試料における光学顕微鏡組織写真を Fig. 7 に示す。図中、黒い粒子がチタンである。チタン粒子は凝集せず、母在中に分散していることが確認できた。また、EPMA による元素マッピングを行ったところ、試料中、チタン粒子はほぼ均一に分布していることが見出された。

このように、遠心力印加によりチタン粒子の移動と分散とが生じていることがわかった。しかしながら、細孔を設けそ

の中にチタン粒子を封入する実験方法では、試料に分散できるチタン粒子量には試料形状から限界があり、2 mass% 以上のチタン粒子の投入は困難である。このように、本手法を用いる限り、強化相として有効に働く量のチタン粒子を試料に導入し、それを傾斜化させることはできない。逆に、溶解前に多量のチタン粒子がマグネシウムに均一分散した母材を用いれば、遠心力固相法によりチタン粒子分散マグネシウム基傾斜機能材料の製造が可能である。

3.3 溶湯攪拌法で製造した母材 Mg-6 mass%Zn-2 vol%Ti 合金を用いた遠心力固相法

前述の実験結果を踏まえ、高周波溶解炉中で溶湯攪拌法を用いて均一にチタン粒子がマグネシウムに分散した合金を製造した。ここで、高周波溶解炉にて粒子が均一分散した複合材料を作る際には、固液二相状態における粒子添加が有利である。そのため、ZK60A 合金に近い組成の Mg-6 mass%Zn を母材とし、これに 2 vol% のチタンを添加し、Mg-6 mass%Zn-2 vol%Ti 合金母材を製造した。なお溶湯攪拌法とは、るつぼ内の熔融金属を攪拌しながらセラミックス等の粒子を混合させる方法である。上述のチタン粒子分散合金を用いて、

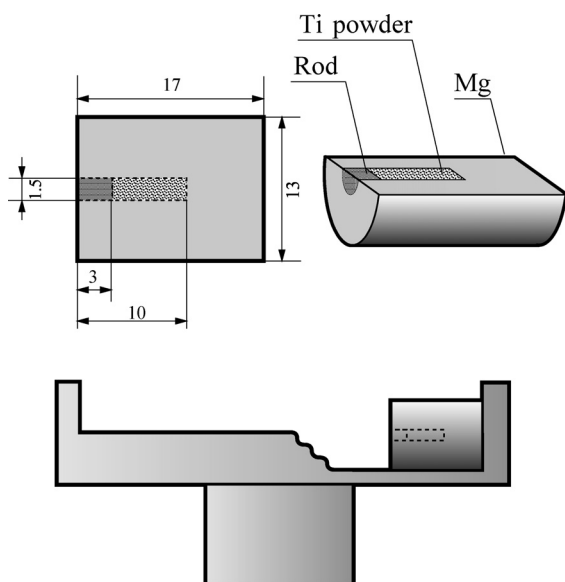


Fig. 6 Setting of the pure magnesium and titanium particles in the mold. Narrow hole with 1.5 mm diameter is drilled in pure magnesium matrix, and pure titanium particles are set into the hole.

重力倍数 30、溶解温度 660°C の条件で遠心力固相法を適用した。この温度は、遠心力印加時において母材がすべて液相となる条件である。

Fig. 8 に製造した材料の光学顕微鏡写真を示す。矢印の方向が遠心力方向である。写真の白い部分がチタン粒子であり、濃い部分がマグネシウム母相である。遠心力印加に伴い、チタン粒子が外周部に移動している。これは、チタン粒子の密度 4.54 Mg/m³ が、熔融マグネシウムの密度 1.59 Mg/m³ よりも大きい¹³⁾ため、チタン粒子が遠心力の印加により試料外側へと移動した結果である。また、重力方向にもチタン粒子が沈降していることも確認できる。

SEM により観察した試料の組織を **Fig. 9** に示す。EPMA により白い粒子の点分析を行った結果、粒子はチタンであった。このように、チタン粒子は凝集せずに分散しており、かつ試料内側よりも試料外側に多く分布している。

チタン粒子は前述のように重力沈降も生じているため、試料下部での組成は他の部分と比較してチタン濃度が高くなっていた。そこで、この領域を避け、試料中心におけるチタン粒子の体積分率分布を面積法にて調査した。結果を **Fig. 10** に示す。試料内側から試料外側にかけて、なだらかな組成傾斜が確認できる。このように、チタン粒子が均一に分散している母材を用いれば、遠心力固相法により、なだらかな組成傾斜を持つマグネシウム基傾斜機能材料の製造が可能である。

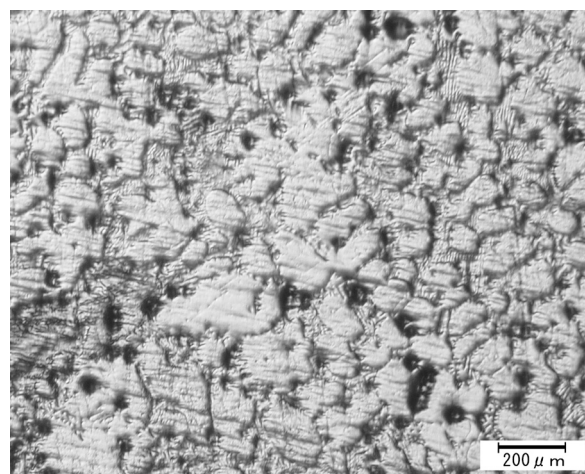


Fig. 7 OM photograph of the pure magnesium-titanium particles specimen.

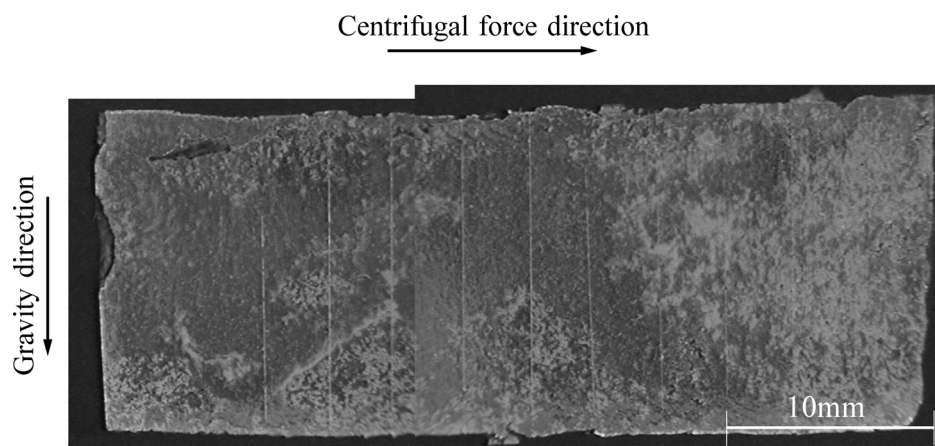


Fig. 8 OM photograph of the specimen fabricated from the Mg-6 mass%Zn-2 vol%Ti master alloy.

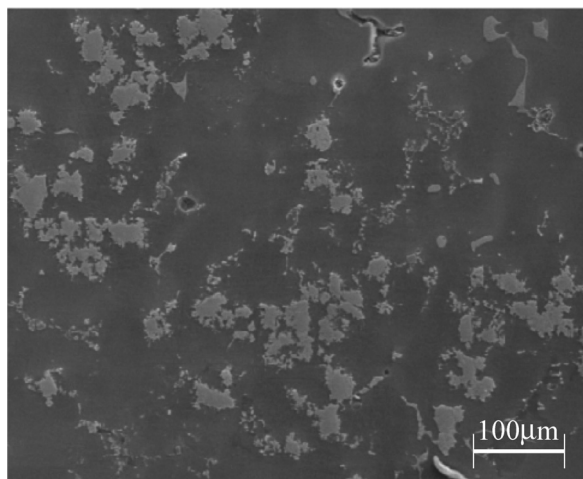


Fig. 9 Typical SEM photograph of the specimen fabricated from the Mg-6 mass%Zn-2 vol%Ti master alloy.

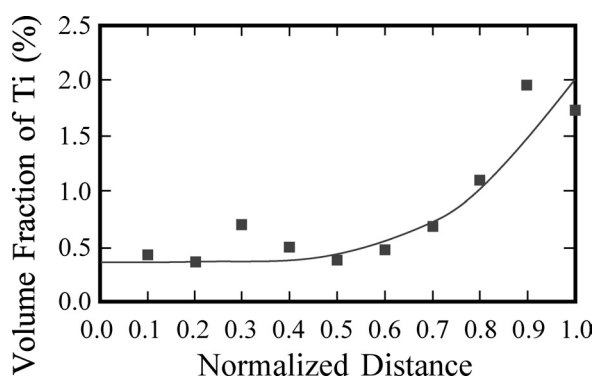


Fig. 10 Distribution of titanium particles in the specimen fabricated from the Mg-6 mass%Zn-2 vol%Ti master alloy. The abscissa in this figure is the position in the thickness direction normalized by the thickness; i.e., 0.0 is the inner and 1.0 is the outer region of the cylinder.

この試料のビッカース硬さ試験結果を Fig. 11 に示す。この図のように、試料内側から試料外側にかけて硬さが増加している。これは、Fig. 10 に示すように、規格化した位置が大きくなるにつれ、チタン粒子量が増加するためであり、チタン粒子が強化相として有効に働くことが確認できた。このとき、試料内側に比べて試料外側の硬さは約 2 倍にまで向上し、傾斜材料としての機能を付与できることが確認できた。

293 K における固相マグネシウムおよび固相チタンの密度は、それぞれ 1.738 Mg/m³ および 4.54 Mg/m³ である¹³⁾。試料外周のチタン粒子の体積分率は 2 vol% 程度である。単純な複合則を当てはめると、この位置での密度は 1.79 Mg/m³ となる。このように、マグネシウムにチタン粒子を分散させることにより、マグネシウム特有の軽量性を損ねることなく硬さの向上が可能となった。このような傾斜化により、必要な部分を必要な量だけ強化することができ、省資源や省エネルギーの観点から、有用な新しいマグネシウム基複合材料の作製が可能であることが示された。

4. 結 言

本研究では、マグネシウムの機械的特性を改善させるために、純マグネシウム、AZ91D 合金および Mg-6 mass%Zn 合金

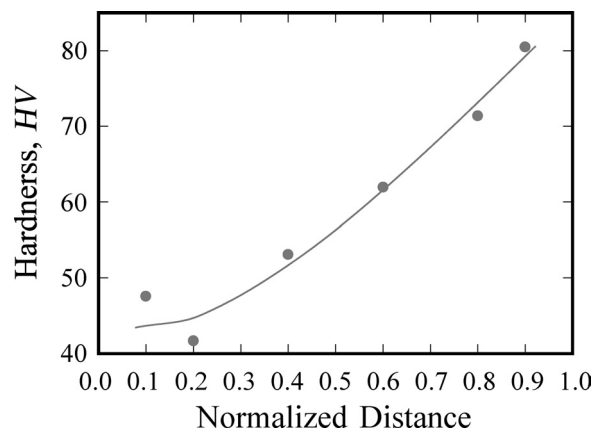


Fig. 11 Vickers hardness distribution of specimen, which were fabricated from the Mg-6 mass%Zn-2 vol%Ti master alloy.

を用い、遠心力固相法を適用してチタン粒子を傾斜的に分散させたチタン粒子分散マグネシウム基傾斜機能材料の製造を試みた。その結果、溶解前に均一にチタン粒子がマグネシウムに分散した母材を用いれば、遠心力固相法によりチタン粒子分散マグネシウム基傾斜機能材料の製造が可能であることがわかった。また、マグネシウムにチタン粒子を分散させることにより、マグネシウム特有の軽量性を損ねることなく硬さの向上が可能となった。

謝 辞

本研究は文部科学省 21 世紀 COE プログラム「先進ファィバー工学研究教育拠点」および平成 14 年度材料科学研究助成金「マグネシウム合金の動的再結晶機構の解明と強ひずみ加工へのアプローチ」の助成を受けた。また、本研究の実験の一部は北海道大学 大久保賢二技官によって行われた。心より感謝する次第である。

参 考 文 献

- 1) 千野靖正, 馬淵 守: 軽金属, **51** (2001), 498.
- 2) 佐々木元, 原 俊輔, 吉田 誠, 府山伸行, 藤井敏夫: 軽金属, **52** (2002), 216.
- 3) M. M. Schwartz: Composite Materials, vol. I, Properties, Nandestructive Testing, and Repair, Prentice Hall PTR, (1996), 155.
- 4) 金田裕光, 長 隆郎: 軽金属, **46** (1996), 321.
- 5) 佐々木元, 原 俊輔, 吉田 誠, 福永秀春: まてりあ, **39** (2000), 519.
- 6) S. Miura and T. Mohri: Proc. Fourth Pacific Rim Int. Conf. on Advanced Materials and Processing (PRICM4), The Japan Institute of Metals, (2001), 1947.
- 7) 社団法人未踏科学技術協会・傾斜機能材料研究会編: 傾斜機能材料, 工業調査会, (1993).
- 8) 上村誠一, 野田泰稔, 篠原嘉一, 渡辺義見編: 傾斜機能材料の開発と応用, シーエムシー出版, (2003).
- 9) 福井泰好: 日本機械学会論文集 (C 編), **56** (1990), 67.
- 10) 渡辺義見, 福井泰好: 軽金属, **46** (1996), 395.
- 11) 渡辺義見: 粉体および粉末冶金, **49** (2002), 1057.
- 12) T. B. Massalski, Editor-in-Chief: Binary Alloy Phase Diagrams, Second Edition Plus Updates on CD-ROM Version 1.0 (ASM International, USA, 1996).
- 13) 桜井 弘編: 元素 111 の新知識, ブルーバックス, 講談社, (1997).