

## Mg-Zn系ポーラス材料のスペーサー法による作製とその圧縮特性

塚根 亮<sup>1\*</sup>・玉井 博康<sup>1</sup>・松崎 邦男<sup>2</sup>Journal of The Japan Institute of Light Metals, Vol. 71, No. 4 (2021), 171-176  
© 2021 The Japan Institute of Light Metals

## Manufacturing of porous Mg-Zn composites by spacer method and its compression properties

Ryo TSUKANE<sup>1\*</sup>, Hiroyasu TAMAI<sup>1</sup> and Kunio MATSUZAKI<sup>2</sup>

In this study, porous Mg-Zn composites with designed relative density were manufactured by spacer method. The effects of porosity and Zn addition rate on the compression properties were investigated. The relative density of the manufactured porous Mg-Zn composites were a little lower than the design value, but it was almost controllable. The compressive stress-strain curves of porous Mg-Zn showed the peak value of stress in the initial stage of deformation followed by a long plateau and the steeply rise in stress by densification. The compression properties showed relative density dependence, and the higher the relative density, the higher the Young's modulus, plateau stress, and initial peak stress. Young's modulus increased as the amount of Zn added increased, but the plateau stress and initial peak stress were higher when Zn was added at 5 mass% than when 10 mass% was added.

(Received December 2, 2020 Accepted February 11, 2021)

**Keywords:** porous magnesium; spacer method; sintering; compression properties

## 1. 緒 言

自動車等, 輸送機器の軽量化が急務の課題とされる中で, 種々のマグネシウム合金型材や板材の開発が行われているが, マグネシウム合金の強度と延性のバランスの低さや耐衝撃性, 靱性などの諸特性の低さから, 高強度化や難燃化および成形性を改善しても課題を有している<sup>1)-3)</sup>。ポーラス金属は軽量であると同時にエネルギー吸収能や制振性に優れるなどの特徴を有しているため次世代の構造材料として期待されている<sup>4), 5)</sup>。ポーラス金属の作製方法は種々存在し, 空孔性状の種類も作製方法により様々である。スペーサー法は空孔性状を簡便に制御できる優れた方法であり, 特にマイクロメートルオーダーの微細空孔の均一形成に有効である<sup>6)</sup>。原料に混合した固体粒子(スペーサー粒子)を焼結後に加熱分解, または溶解抽出などにより消失させ, その跡に空孔を形成することによりポーラス金属を得る方法である。この方法は比較的焼結しやすい金属 ( $Al^{7)-10)$ ,  $Cu^{11)$ ,  $Ti^{12)-14)$ 等) に対して用いられる方法である。表面に強固な酸化被膜を有するため焼結しにくいMgへの適用事例<sup>15), 16)</sup>は他の金属材料と比べると少ない。緻密な焼結体を短時間で得る方法の一つに液相焼結がある。液相焼結は不均一多成分系の焼結であり, 焼結過程において微量の液相を発生させ焼結温度の低下や焼結時間の短縮および良好な特性をもたらす。添加元素が有効な活性剤とみなされるためには焼結時に低融点相を形成するこ

とが必要であり<sup>17)</sup>, Mgに対する活性剤としては例えばZn, Sn等が選択される。この手法を用いて焼結Mgを高強度化した事例が報告されている<sup>18), 19)</sup>。ポーラス材料の機械的特性には空孔率や合金組成などが影響を及ぼすことがわかっているが, 焼結活性剤であるZnの添加量がどのような影響を及ぼすかは不明である。

本研究では焼結活性剤としてZnを添加し, 液相焼結を適用したスペーサー法によりMgのポーラス材料を製造した。また, ポーラス材料の圧縮試験を行い, 圧縮特性に及ぼす相対密度とZn添加の影響を調べた。

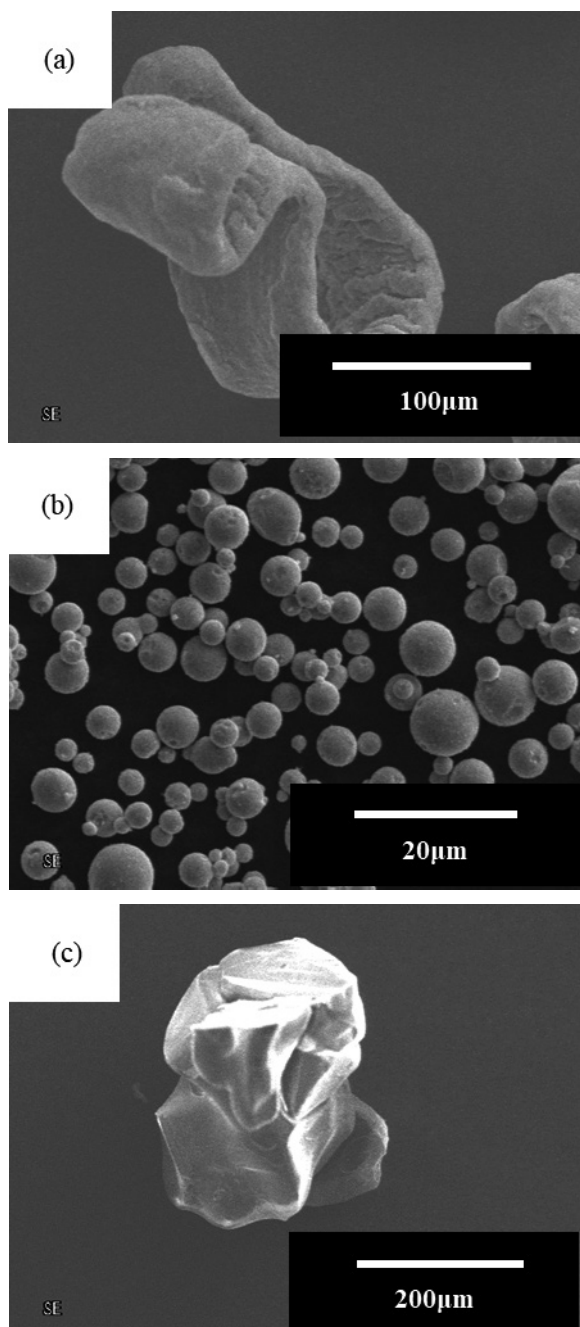
## 2. 実験方法

母粉末として純度99.90mass%以上, 平均粒径120  $\mu m$ のMg粉末(日亜化学工業製), スペーサー粒子として平均粒径240  $\mu m$ の $NH_4HCO_3$ (和光純薬工業製)を用いた。焼結活性剤として平均粒径4  $\mu m$ のZn粉末(和光純薬工業製)を用いた。Fig. 1に本実験で用いた粉末のSEM写真を示す。Mg粉末にZn粉末を添加したものの約5 gを50 mlのポリスチレン製容器に入れ混合した。Znの添加率は0.5, 10mass%とした。次に $NH_4HCO_3$ を加え, 混合粉末中のMg, Znの体積割合を相対密度の設計値(以下 $\rho_d$ )とし,  $\rho_d$ が30~90%となるようにした。体積割合は, 真密度がMgは1.74Mg/m<sup>3</sup>, Znは7.14Mg/m<sup>3</sup>,  $NH_4HCO_3$ は1.59 Mg/m<sup>3</sup>とし, 混合割合より比例計算で求めた。その混合粉末の圧粉体が直径10 mm, 高さ10 mmの円柱となる量を

<sup>1</sup> 地方独立行政法人鳥取県産業技術センター(〒689-3522 鳥取県米子市日下1247) Tottori Institute of Industrial Technology(1247, Kusaka, Yonago-shi, Tottori, 689-3522)

<sup>2</sup> 国立研究開発法人産業技術総合研究所(つくば市) National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (Tsukuba-shi, Ibaraki)

\* 責任著者 Email: tsukane-r@tiit.or.jp



**Fig. 1** SEM images showing the powder morphology. (a) Mg, (b) Zn, (c) NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>

10 ml のポリスチレン製容器に入れ混合した。秤量した各混合粉末の $\rho_d$ , Zn 添加率, Mg, Zn および NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> の重量を **Table 1** に示す。粉末の混合には振とう機 (タイテック製 NR-10) を用いて 200 往復/min の条件で 5 min 行った。得られた各混合粉末の所定量を, カーボン粉末を内壁に塗布した外径 40 mm, 内径 10 mm, 高さ 44 mm の合金工具製型に充填し, 両端にパンチを設置し油圧プレス機により 300 MPa で一軸加圧成形し円柱状の圧粉体を作製した。作製した圧粉体から 10 mg 程度を削り取り示差熱重量同時測定装置 (日立ハイテックス製 TG/DTA7300) を用い, Ar ガス流通下で室温から 693°C まで昇温 (昇温速度 5 K/min) させ熱分析を行った。圧粉体の焼結と NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> の除去には電気炉を用い, Ar 雰囲気中 20 K/min で 673 K まで昇温して 4 h 保持したのち空冷することで行った。作製したポーラス材料の質量を測定し, 体積で

**Table 1** Designed relative density, ratio of Zn to Mg-Zn mix powder, content of Mg, Zn, NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> of mix powder.

$\rho_d$ (%)	Ratio of Zn to Mg-Zn mix powder (mass%)	Content (g)		
		Mg	Zn	NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>
30	0	0.39	0.02	0.87
	5	0.40	0.02	0.86
	10	0.42	0.02	0.87
40	0	0.52	0.03	0.75
	5	0.54	0.03	0.75
	10	0.56	0.03	0.75
50	0	0.65	0.03	0.62
	5	0.67	0.04	0.62
	10	0.70	0.04	0.63
60	0	0.77	0.04	0.49
	5	0.81	0.04	0.50
	10	0.85	0.04	0.50
70	0	0.90	0.05	0.37
	5	0.94	0.05	0.37
	10	0.99	0.05	0.38
80	0	1.04	0.05	0.25
	5	1.08	0.06	0.25
	10	1.12	0.06	0.25
90	0	1.17	0.06	0.12
	5	1.21	0.06	0.12
	10	1.26	0.07	0.12

除することでかさ密度を算出した。かさ密度を混合粉末の理論密度で除し相対密度を求めた。理論密度は Mg と Zn の真密度をそれぞれ 1.74 Mg/m<sup>3</sup>, 7.14 Mg/m<sup>3</sup> とし, 混合割合より比例計算で得られた値を用いた。X線回折装置 (リガク製 Ultima IV) を用いて作製したポーラス材料の構成相を調べた。測定条件は CuK $\alpha$ 線を用いて, 管電圧 40 kV, 管電流 40 mA で行った。焼結組織は, ポーラス材料を加圧方向に垂直に切断し断面をエメリー紙で研磨した後, MgO 粉末を塗布したバフで研磨し走査型電子顕微鏡 (SEM) (日立ハイテクノロジー製 S-3500H) を用いて観察した。圧縮試験には直径 10 mm, 高さ約 10 mm の試験片を万能試験機 (島津製作所製 AG-100kNG) を用いてクロスヘッド速度 1 mm/min で圧縮し, 公称応力と公称ひずみを求めて, 変形挙動を評価した。

### 3. 結果と考察

**Fig. 2** に各圧粉体の示差熱分析 (以下 DTA と呼ぶ) 曲線を示す。Zn 添加量が 0 mass% のもの (以下 Mg-0%Zn) はほぼ平滑な曲線を示しているが, Zn 添加量 5 mass% (以下 Mg-5%Zn) および 10 mass% (以下 Mg-10%Zn) では 613 K 付近より吸熱反応が生じている。Mg と Zn の共晶温度は 613 K 付近であることからこの吸熱ピークは Mg と Zn の共晶の生成によるものと考えられる。Mg-Zn 二元系の状態図<sup>20)</sup> からわかるように Zn 中への Mg の溶解度に比べ, Mg 中への Zn の溶解度の方が大きい。したがって Mg/Zn 間の反応は Mg 中への Zn の優先的な拡散によって開始されると考えられる。Mg-10%Zn 焼結組織

中のZn部周辺についてSEM観察およびEDS分析を行った結果をFig. 3に示す。Mg相中全域にわずかではあるがZnの分布が認められたことからZnがMg粉末界面を通りMg中に固溶していったと考えられる。また、Zn中にもMgが偏在しているのが確認された。Fig. 4はMg粉末とZn粉末、相対密度の設計値 $\rho_d$ が30%となるよう作製したMg-0%Zn、Mg-5%ZnおよびMg-10%Znポーラス材料（以下、Mg-0%Zn ( $\rho_d=30\%$ )、Mg-5%Zn ( $\rho_d=30\%$ )、Mg-10%Zn ( $\rho_d=30\%$ )とする）のX線回

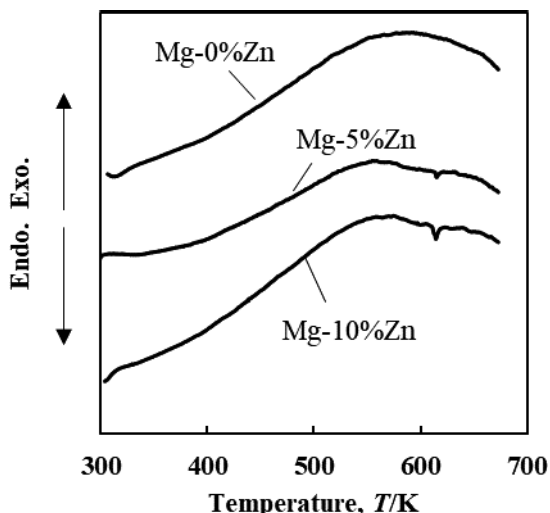


Fig. 2 DTA curves of green compacts during heating.

折を行った結果を示す。Mg-0%ZnはMgのピークのみ、Mg-5%Zn、Mg-10%ZnからはMgとZnのピークが認められた。Znを添加して作製したポーラス材料の基本組成はMgとZnであることがわかる。

Fig. 5に作製したポーラス材料の相対密度の測定値 $\rho$ と設計値 $\rho_d$ との関係を示す。設計値 $\rho_d$ よりも測定値 $\rho$ の方がやや低く、低密度側では測定値 $\rho$ と設計値 $\rho_d$ との乖離は小さいが、高密度側に行くにつれ乖離が大きくなった。またZn添加量が増すほど相対密度が高い傾向がみられる。相対密度の測定値 $\rho$ が設計値 $\rho_d$ より低くなっていることから $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ が完全に除去できていると思われる。Fig. 6にMg-5%Zn ( $\rho_d=50\%$ )の空孔のSEM写真を示す。空孔形状は $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ の形状が転写された形状となっており、空孔径も $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ とほぼ同程度のものが形成されていた。またスパーサー法で作製された他の金属と同様にクロード構造のセル壁に連通路が開いた構造となっていた<sup>6)</sup>。 $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ が焼結時に $\text{NH}_4\text{HCO}_3 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ の反応により分解、気化した後、この連通路を通ることで外部へ放出されたと思われる。Fig. 7に $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ を70vol% (67mass%)添加して作成したMg-5%Zn ( $\rho_d=30\%$ )のTG曲線を示す。100°C付近から大幅な重量が減少しており $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ の分解、気化が生じていると思われる。その後焼結温度の400°Cで重量が約68%減少しており添加した $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ が完全に取除かれたと思われる。Fig. 8にMg-0%Zn ( $\rho_d=90\%$ )、Mg-5%Zn ( $\rho_d=90\%$ )、Mg-10%Zn ( $\rho_d=90\%$ )のセル

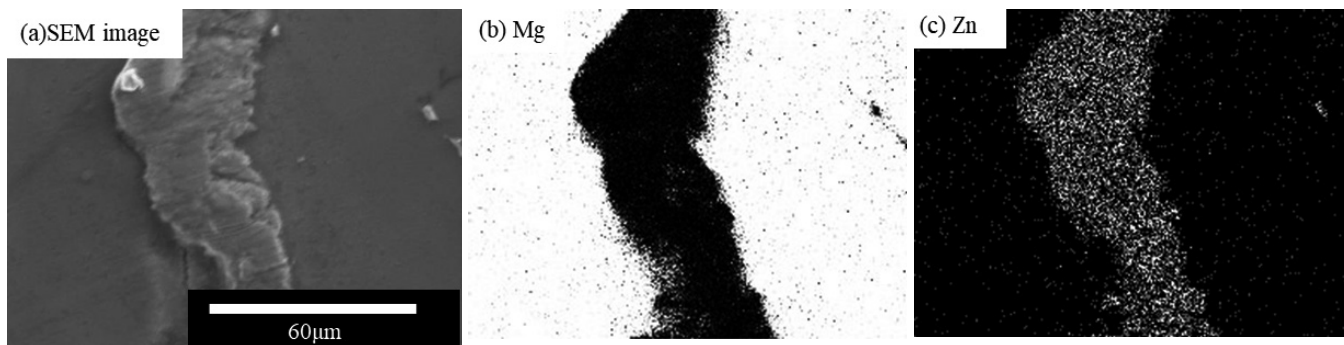


Fig. 3 (a) SEM image and correspond EDS element maps: (b) Mg and (c) Zn.

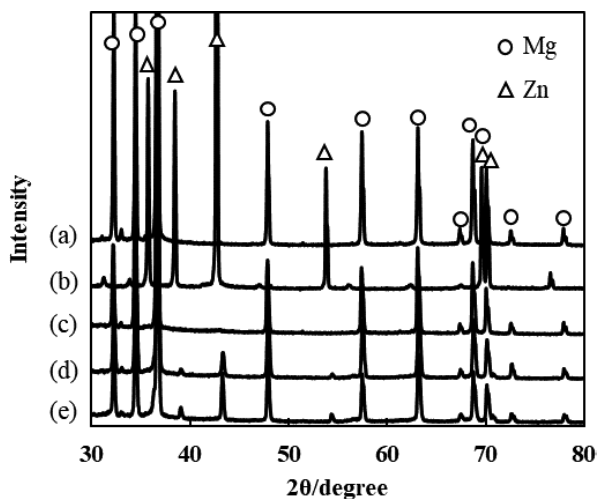


Fig. 4 XRD patterns of (a) Mg powder, (b) Zn powder, (c) porous Mg-0mass%Zn (designed relative density 30%), (d) porous Mg-5mass%Zn (designed relative density 30%), (e) porous Mg-10mass%Zn (designed relative density 30%).

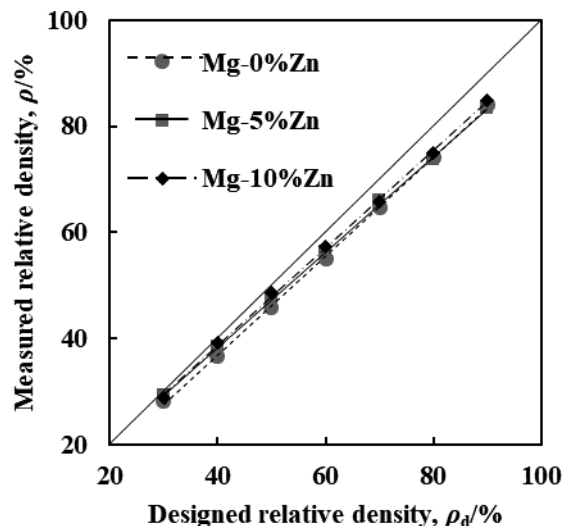


Fig. 5 Relation between measured and designed relative density.

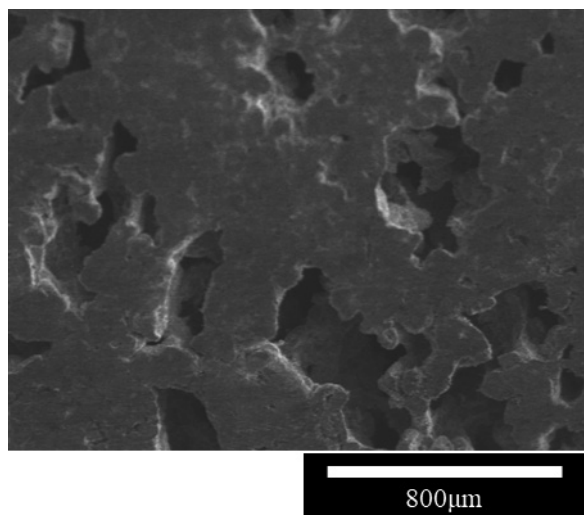


Fig. 6 SEM image showing porous Mg-5mass%Zn (designed relative density 50%).

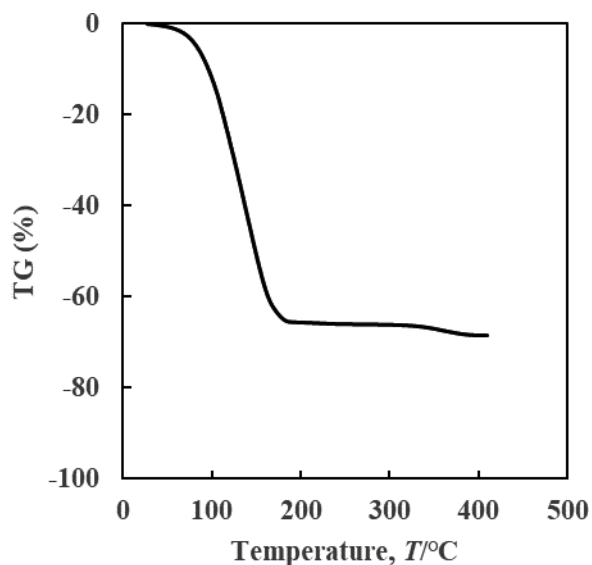


Fig. 7 TG curve for Mg-5mass%Zn (designed relative density 30%).

壁組織のSEM写真を示す。Mg-0%Znでは焼結による緻密化が十分に行われずMg粉末間の空隙に残存した微細な空隙が多く見られるが、Mg-5%Zn、Mg-10%Znでは焼結時にMgとZnの共晶が生じて緻密化が促進されたことにより粉末間の空隙を埋めるようにZnが存在しているため微細な空隙は少なかった。Fig. 5において相対密度の設計値 $\rho_d$ よりも測定値 $\rho$ の方がやや低くなっていたのは $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ が流出除去された空隙に加え、焼結後に残存した粒子間の微細な空隙のためと考えられる。

Fig. 9に相対密度設計値 $\rho_d$ が40%、60%、80%の各試料について圧縮試験により得られた応力ひずみ線図を示す。すべての試料において変形初期に圧縮応力の極大値を示しており、その後は応力がほぼ一定でひずみが増大するプラトー領域、さらに変形が進行すると応力が急増する緻密化領域が表れていた。相対密度が大きくなるとプラトー応力が高くなり、緻密化が早くなっている。これらの特徴は一般的なポーラス金属と同様である<sup>21)</sup>。また、プラトー領域において応力の変動

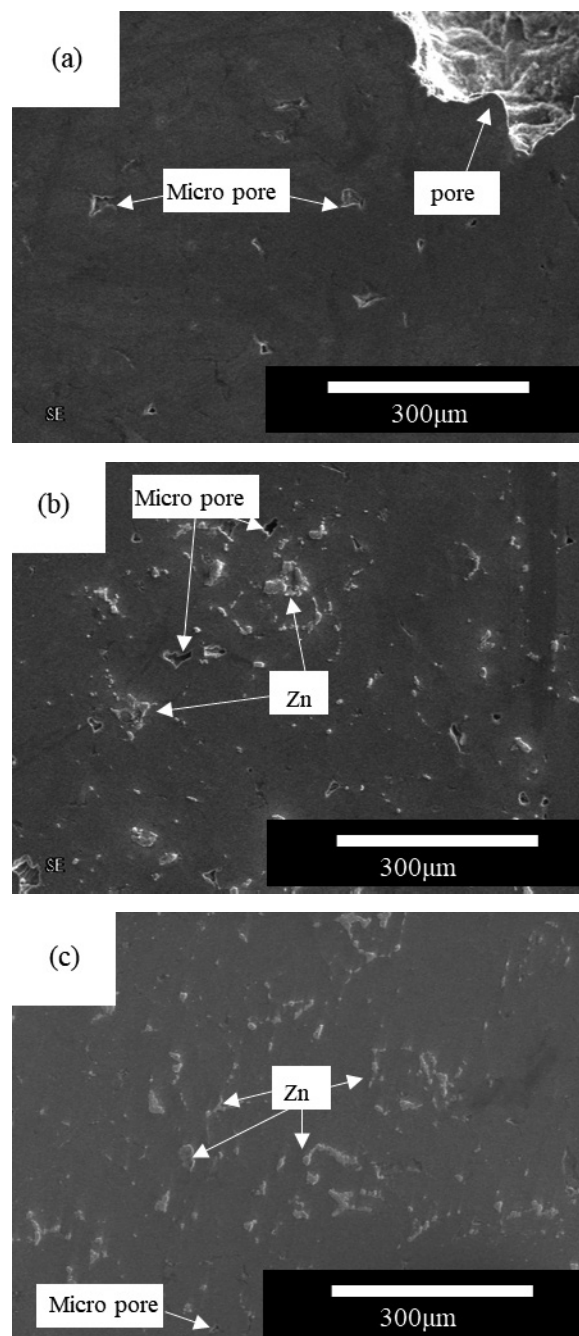


Fig. 8 SEM images showing microstructure of porous (a) Mg-0mass%Zn, (b) Mg-5mass%Zn, (c) Mg-10mass%Zn (designed relative density 90%).

が見られ、脆性的な圧縮挙動を示すことがわかる。Fig. 10は相対密度とヤング率の関係を示す。いずれのZn添加量についても相対密度が高いほど、またZn添加量が多くなるほどヤング率が高くなる傾向を示しており、近似曲線の傾きもほとんど同じであった。Fig. 11は相対密度とプラトー応力の関係を示す。プラトー応力は公称ひずみ30~60%の応力の平均値とした。同相対密度で比較するとZnを添加したポーラス材料の方がプラトー応力は高いが、Mg-5%Znの方がMg-10%Znより高かった。また近似曲線の傾きはMg-0%Zn、Mg-10%Zn、Mg-5%Znの順に大きく、この順に従い相対密度の変化に対しプラトー応力が変化しやすい。

Zn添加の影響としては以下のことが考えられる。今回作製したポーラス材料のセル壁部はFig. 8が示すとおりMgとZn

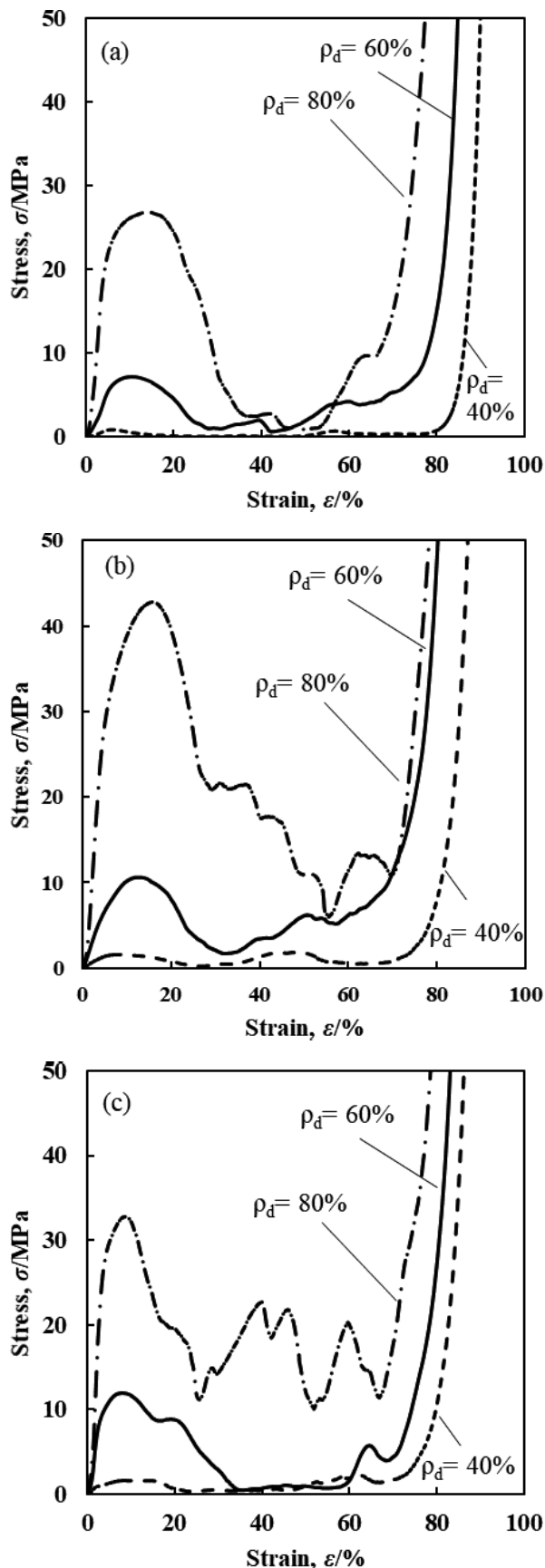


Fig. 9 Compressive Stress-Strain curves of porous (a) Mg-0mass%Zn, (b) Mg-5mass%Zn, (c) Mg-10mass%Zn.

の界面が明確であり、原子的なスケールでの合金化は完全に生じていないためMg基材中にZn粒子が分散した複合材料とみなすことができる。複合材料においてヤング率は次の式に

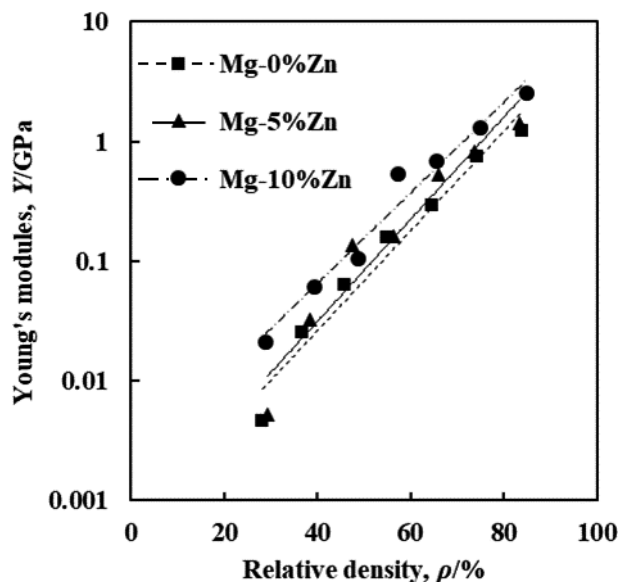


Fig. 10 Relation between Young's modulus and relative density.

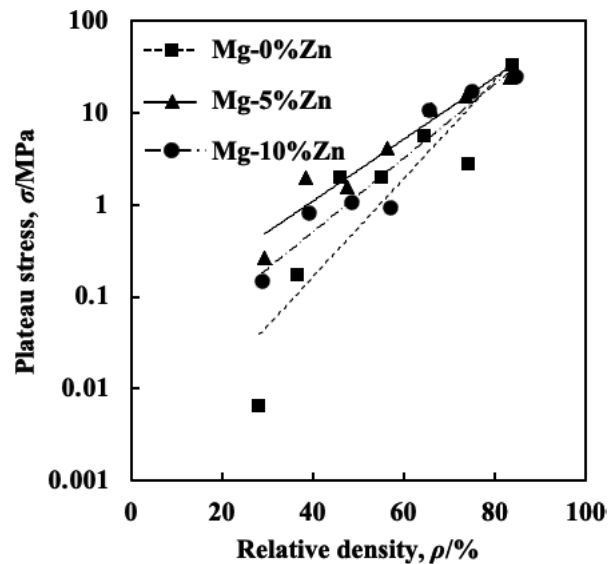


Fig. 11 Relation between plateau stress and relative density.

よって表される複合測に従うことが知られている<sup>22)</sup>。

$$E_c = E_f V_f + E_m (1 - V_f)$$

ここで  $E_c$  : Mg/Zn 複合材料のヤング率

$V_f$  : Zn の体積率

$E_f$  : Zn のヤング率

$E_m$  : Mg のヤング率

一般に Zn のヤング率は Mg よりも高いため、Mg 基材中の Zn は強化材の役割を果たす。そのため Zn の体積率が大きくなるほど複合材料のヤング率は高くなると考えられる。また、焼結体ではヤング率は粉末間の微細な空孔の存在頻度に依存し、存在頻度が減少するにつれヤング率は高くなるため<sup>23)</sup>、Zn 添加により緻密化が促進され粉末間の微細な空孔が減少したことも影響しているとみられる。

一方で、プラトー応力などの圧縮強度に影響を及ぼす要因としてはセル壁の延性がある。空孔の圧密化はセル壁の降伏、座屈または曲げによって起こるため、延性の高い材料は

圧縮すると延性の低い材料よりも加工硬化が起きやすく、圧縮強度が高くなるということが久米らにより報告されている<sup>24), 25)</sup>。Fig. 12に相対密度と変形初期の圧縮応力の極大値(以下初期最大応力)の関係を示す。Znを添加することで初期最大応力は上昇しているが添加量10%では添加量5%よりもやや低くなる傾向がみられる。伸びや絞りを指標としての直接的な延性の評価ではないが、このことはMg-5%Znの方がMg-10%Znよりも圧縮延性に優れており加工硬化しやすいことを示唆している。X線回折の結果では認められなかったが、Mg-Zn二元系状態図からZnの添加によって焼結後に共晶融液がわずかに残存することで金属間化合物の脆性相が形成していると考えられる。Zn添加量が多いほどその体積率は高くなり、その結果Mg-10%ZnはMg-5%Znより延性が低くなることに起因し、Mg-5%Znの方がMg-10%Znよりも高応力を示したと考えられる。

#### 4. 結 言

Mgに焼結活性剤としてZnを添加した液相焼結を適用し、スパーサー法により空孔率を制御したMgのポーラス材料を作製し圧縮特性を調べた結果、以下のことがわかった。

(1) 本実験において作製したポーラス材料の相対密度は焼結後に残存した粒子間の微細な空孔のため設計値に対してやや低くなるがおおむね制御できていた。

(2) 作製したポーラス材料の圧縮試験により得られた応力ひずみ線図は変形初期に大きな圧縮応力を示し、その後応力がほぼ一定でひずみが増大するプラトー領域、さらに変形が進行すると応力が急増する緻密化領域が表れており、プラトー領域において応力の変動が見られた。

(3) 圧縮特性は相対密度依存性を示し、相対密度が高いほどヤング率、プラトー応力、初期最大応力は高くなった。

(4) ヤング率はZnが強化材の役割を果たすためZn添加量を増やすほど上昇するが、プラトー応力、初期最大応力はZn添加量が10%になるとセル壁の延性が低下するため添加量5%の方が高応力を示す。

#### 謝 辞

Mg粉末を提供された日亜化学工業株式会社に感謝いたします。

#### 参 考 文 献

- 1) T. Mukai: *Materia Japan*, **43** (2004), 810-814.
- 2) H. Somekawa and T. Mukai: *Scr. Mater.*, **53** (2005), 1059-1064, doi.org/10.1016/j.scriptamat.2005.07.001.
- 3) H. Somekawa, Y. Osawa and T. Mukai: *Scr. Mater.*, **55** (2006), 593-596, doi.org/10.1016/j.scriptamat.2006.06.013.
- 4) J. Banhart: *Prog. Mater. Sci.*, **46** (2001), 559-632, doi.org/10.1016/S0079-6425(00)00002-5.
- 5) 小橋 真: *軽金属*, **55** (2005), 327-332, doi.org/10.2464/jilm.55.327.
- 6) 袴田昌高, 馬淵 守: *軽金属*, **62** (2012), 313-321, doi.org/10.2464/jilm.62.313.
- 7) 半谷禎彦, 石原綾乃, 桑水流理, 吉川暢宏: *軽金属*, **64** (2014), 628-632, doi.org/10.2464/jilm.64.628.
- 8) 黒崎友仁, 小橋 真, 高田尚記, 鈴木飛鳥, 田中宏樹, 箕田正: *軽金属*, **69** (2019), 93-100, doi.org/10.2464/jilm.69.93.
- 9) 半谷禎彦, 石原綾乃, 宇都宮登雄, 桑水流理, 吉川暢宏: *日本*

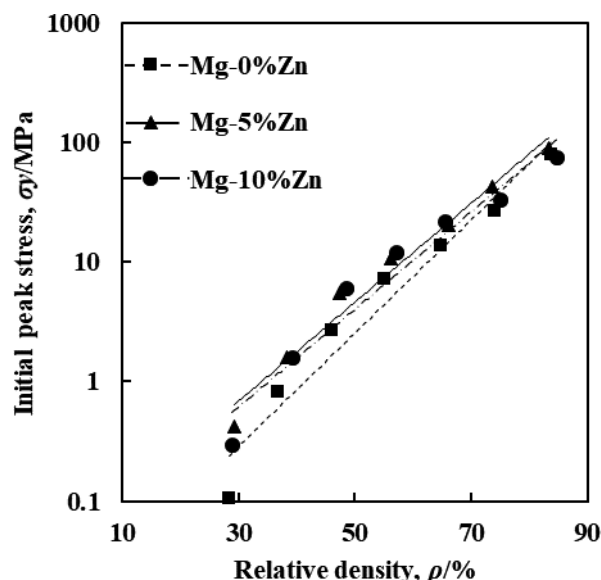


Fig. 12 Relation between initial peak stress and relative density.

金属学会誌, **80** (2016), 390-393, doi.org/10.2320/jinstmet. J2016017.

- 10) 半谷禎彦: *日本海水学会誌*, **72** (2018), 232-236, doi.org/10.11457/swsj.72.4\_232.
- 11) M. Hakamada, Y. Asao, T. Kuromura, Y. Chen, H. Kusuda and M. Mabuchi: *Acta Mater.*, **55** (2007), 2291-2299, doi.org/10.1016/j.actamat.2006.11.024.
- 12) C.E. Wen, Y. Yamada, K. Shimojima, Y. Chino, H. Hosokawa and M. Mabuchi: *J. Mater. Res.*, **17** (2002), 2633-2639, doi.org/10.1557/JMR.2002.0382.
- 13) C.E. Wen, Y. Yamada, K. Shimojima, Y. Chino, T. Asahina and M. Mabuchi: *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, **13** (2002), 397-401, doi.org/10.1023/A:1014344819558.
- 14) Y. Bing and D.C. Dunand: *Mater. Sci. Eng. A*, **528** (2010), 691-697, doi.org/10.1016/j.msea.2010.09.054.
- 15) C. E. Wen, M. Mabuchi, Y. Yamada, K. Shimojima, Y. Chino and T. Asahina: *Scr. Mater.*, **45** (2001), 1147-1153, doi.org/10.1016/S1359-6462(01)01132-0.
- 16) C. E. Wen, Y. Yamada, K. Shimojima, Y. Chino, H. Hosokawa and M. Mabuchi: *Mater. Lett.*, **58** (2004), 357-360, doi.org/10.1016/S0167-577X(03)00500-7.
- 17) R. M. German, 三浦秀士, 高木研一訳: *粉末冶金の科学*, 内田老鶴園, (1996), 307-320.
- 18) 岩岡 拓, 青沼昌幸, 中村 満: *軽金属*, **65** (2015), 269-274, doi.org/10.2464/jilm.65.269.
- 19) 岩岡 拓, 中村 満: *粉体および粉末冶金*, **59** (2012), 685-692, doi.org/10.2497/jjspm.59.685.
- 20) American Society for Metals: *ASM Hand Book, Alloy Phase Diagrams, Vol.3* (1992).
- 21) L. J. Gibson, M. F. Ashby: *Cellular Solids Structure and Properties* (2<sup>nd</sup> Ed), Cambridge Univ. Press, (1997), 175-234.
- 22) 福田 博: *日本複合材料学会誌*, **22** (1996), 19-25, doi.org/10.6089/jscm.22.19.
- 23) 三浦秀士, 徳永洋一: *粉体および粉末冶金*, **26** (1979), 60-65, doi.org/10.2497/jjspm.26.60.
- 24) 久米裕二, 磯村圭祐, 小橋 真, 金武直幸: *軽金属*, **63** (2013), 446-451, doi.org/10.2464/jilm.63.446.
- 25) 濱田 猛, 西 誠治, 高木敏晃, 三好鉄二, 金武直幸: *日本金属学会誌*, **73** (2009), 88-94, doi.org/10.2320/jinstmet.73.88.