

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5885139号
(P5885139)

(45) 発行日 平成28年3月15日 (2016. 3. 15)

(24) 登録日 平成28年2月19日 (2016. 2. 19)

(51) Int. Cl.			F I		
C 2 2 C	1/04	(2006. 01)	C 2 2 C	1/04	C
C 2 2 C	1/05	(2006. 01)	C 2 2 C	1/05	C
B 2 2 F	3/14	(2006. 01)	B 2 2 F	3/14	I O I B
B 2 2 F	1/00	(2006. 01)	B 2 2 F	1/00	R
B 2 2 F	3/24	(2006. 01)	B 2 2 F	1/00	E
請求項の数 6 (全 7 頁) 最終頁に続く					

(21) 出願番号 特願2012-33559 (P2012-33559)
 (22) 出願日 平成24年2月20日 (2012. 2. 20)
 (65) 公開番号 特開2013-170284 (P2013-170284A)
 (43) 公開日 平成25年9月2日 (2013. 9. 2)
 審査請求日 平成27年2月6日 (2015. 2. 6)

特許法第30条第1項適用 (1) 平成23年10月26日 粉体粉末冶金協会発行「粉体粉末冶金協会講演概要集 平成23年度秋季大会」、及び平成23年10月26日 粉体粉末冶金協会「粉体粉末冶金協会平成23年度秋季大会」において文書をもって発表

(73) 特許権者 899000057
 学校法人日本大学
 東京都千代田区九段南四丁目8番24号
 (74) 代理人 110000084
 特許業務法人アルガ特許事務所
 (74) 代理人 100077562
 弁理士 高野 登志雄
 (74) 代理人 100096736
 弁理士 中嶋 俊夫
 (74) 代理人 100117156
 弁理士 村田 正樹
 (74) 代理人 100111028
 弁理士 山本 博人

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 時効硬化特性を示す高比強度マグネシウム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

純度98%以上のマグネシウムの粉末を酸素含有化合物の存在下に16~80時間メカニカルミリング処理した後、該粉末を焼結し、次いで得られた焼結体を150~300に10分~8時間加熱処理することを特徴とするマグネシウムバルク材の製造法。

【請求項2】

原料のマグネシウム粉末が、純度99%以上のマグネシウム粉末である請求項1記載のマグネシウムバルク材の製造法。

【請求項3】

酸素含有化合物が、カルボン酸類、硫酸類、リン酸類及びスルホン酸類から選ばれる酸類である請求項1又は2記載のマグネシウムバルク材の製造法。

【請求項4】

メカニカルミリング処理が、カルボン酸類の存在下、ボールミルを用いるメカニカルミリング処理16~80時間である請求項1~3のいずれか1項記載のマグネシウムバルク材の製造法。

【請求項5】

焼結処理が、放電プラズマ焼結である請求項1~4のいずれか1項記載のマグネシウムバルク材の製造法。

【請求項6】

Mg以外にMgOを5~45質量%含有するものである請求項1~5のいずれか1項記

載のマグネシウムバルク材の製造法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、強度の高いマグネシウムバルク材及びその製造法に関する。

【背景技術】

【0002】

金属マグネシウムは、非常に軽い軽金属材料として有用であるが、純マグネシウムの強度100MPa以下と非常に低いため、輸送機器をはじめとする構造部材としての使用は皆無に等しいのが現状である。

10

【0003】

金属マグネシウムの強度を向上させる方法としては、熔解・鋳造法で合金を作製する方法が一般的に行なわれている。しかし、このような方法では、工程が煩雑であり、熔解する必要があり、マグネシウムの燃焼という危険を伴うという問題がある。また、マグネシウムの合金化においては、レアアースメタル等の高価な元素を添加する必要がある。

【0004】

一方、金属ナノ結晶粒子に、結晶粒成長抑制物質として金属酸化物などを存在させ、メカニカルミリング処理後、放電プラズマ処理するナノ結晶金属バルク材が報告されている(特許文献1)。

【先行技術文献】

20

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2004-143596号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の課題は、高強度なマグネシウムバルク材を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

そこで本発明者は、高価なレアメタル等を使用することなくマグネシウムの高強度化を図るべく種々検討した結果、マグネシウム粉末を酸素含有化合物の存在下にメカニカルミリング処理し、焼結し、次に得られた焼結体を加熱処理すれば、該焼結体が加熱処理により強度が飛躍的に向上し、高強度のマグネシウムバルク材が得られることを見出し、本発明を完成した。

30

【0008】

すなわち、本発明は、以下の〔1〕～〔8〕に関する。

〔1〕マグネシウムの粉末を酸素含有化合物の存在下にメカニカルミリング処理した後、該粉末を焼結し、次いで得られた焼結体を加熱処理することにより得られるマグネシウムバルク材。

〔2〕原料のマグネシウム粉末が、純度99%以上のマグネシウム粉末である〔1〕記載のマグネシウムバルク材。

40

〔3〕酸素含有化合物が、カルボン酸類、硫酸類、リン酸類及びスルホン酸類から選ばれる酸類である〔1〕又は〔2〕記載のマグネシウムバルク材。

〔4〕メカニカルミリング処理が、カルボン酸類の存在下、ボールミルを用いるメカニカルミリング処理3～80時間である〔1〕～〔3〕のいずれかに記載のマグネシウムバルク材。

〔5〕焼結処理が、放電プラズマ焼結である〔1〕～〔4〕のいずれかに記載のマグネシウムバルク材。

〔6〕加熱処理が、焼結体を150～300に10分～8時間加熱するものである〔1〕～〔5〕のいずれかに記載のマグネシウムバルク材。

50

〔 7 〕 Mg 以外に Mg O を 5 ~ 4 5 質量% 含有するものである〔 1 〕 ~ 〔 6 〕 のいずれかに記載のマグネシウムバルク材。

〔 8 〕 マグネシウムの粉末を酸素含有化合物の存在下にメカニカルミリング処理した後、該粉末を放電プラズマ焼結し、次いで得られた焼結体を加熱処理することを特徴とするマグネシウムバルク材の製造法。

【発明の効果】

【 0 0 0 9 】

本発明により得られるマグネシウムバルク材は、メカニカルミリング処理及びプラズマ焼結により得られた焼結体に比べて、加熱処理により強度が飛躍的に向上しており、輸送機器等の構造部材として広範囲に応用可能である。

10

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 0 】

【図 1】本発明のマグネシウムバルク材のビッカース硬度と、加熱温度及び MM 処理時間との関係を示す図である。

【図 2】本発明のマグネシウムバルク材のビッカース硬度と、加熱時間及び MM 処理時間との関係を示す図である。

【図 3】本発明のマグネシウムバルク材の X 線回折スペクトルを示す図である。

【図 4】加熱時間と、Mg O / Mg 比との関係を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 1 】

20

本発明のマグネシウムバルク材は、(1) マグネシウムの粉末を酸素含有化合物の存在下にメカニカルミリング処理し、次に(2) 該粉末を焼結し、さらに(3) 得られた焼結体を加熱処理することにより得られる。

【 0 0 1 2 】

原料としてのマグネシウムは、金属マグネシウムであればよいが、純度 9 8 % 以上のマグネシウム、特に純度 9 9 % 以上のマグネシウムを用いるのが好ましい。また用いるマグネシウム粉末の粒子径は 8 0 0 μ m 以下、さらに 5 0 0 μ m 以下であるのが、メカニカルミリング、焼結及び加熱処理により高強度のマグネシウムバルク材を得る点で好ましい。

【 0 0 1 3 】

マグネシウム粉末のメカニカルミリングは、酸素含有化合物の存在下に行う。当該酸素含有化合物の存在下にマグネシウムをメカニカルミリングし、放電プラズマ焼結し、次いで加熱することにより、最後の加熱処理時にマグネシウム焼結体の強度が上昇する。酸素含有化合物としては、酸素を含有し、かつ金属を含まない化合物が好ましく、カルボン酸類、硫酸類、リン酸類及びスルホン酸類がより好ましい。これらの酸類のうち、焼結により消失する点から、有機酸がさらに好ましく、脂肪酸類がさらに好ましい。脂肪酸類としては、脂肪酸、脂肪酸エステル、脂肪酸アミド等が好ましく、炭素数 1 ~ 3 0 の脂肪酸、炭素数 2 ~ 5 0 の脂肪酸エステル、炭素数 1 ~ 3 0 の脂肪酸アミドがより好ましく、炭素数 1 ~ 3 0 の脂肪酸がさらに好ましく、炭素数 6 ~ 3 0 の脂肪酸が特に好ましい。これらの酸素含有化合物の使用量は、加熱処理時の強度向上効果の点から、マグネシウム 1 0 0 質量部に対して 0 . 1 ~ 1 0 質量部が好ましく、0 . 1 ~ 5 質量部がより好ましく、0 . 5 ~ 5 質量部がさらに好ましい。

30

40

【 0 0 1 4 】

メカニカルミリング処理は、機械的エネルギーを付与しながら混合する方法であれば特に限定されるものではないが、例えばボールミル、ターボミル、メカノフュージョン、ディスクミル等を挙げることができ、中でもボールミルが好ましく、特に振動型ボールミル、遊星型ボールミルが好ましい。ボールミルを採用する場合、ボールとしては鋼、セラミックスが用いられるが、鋼が好ましい。その使用量はマグネシウム 1 0 0 質量部に対して 1 0 0 ~ 5 0 0 0 質量部程度が好ましい。回転数は、1 0 0 ~ 8 0 0 r p m が好ましい。処理時間は 1 時間 ~ 1 0 0 時間が好ましく、さらに 3 ~ 8 0 時間がより好ましく、8 ~ 5 0 時間がさらに好ましく、2 0 ~ 4 0 時間がさらに好ましく、2 8 ~ 3 6 時間が特に好ま

50

しい。また、雰囲気は、不活性ガス雰囲気、例えば窒素ガス、アルゴンガス雰囲気で行うのが好ましい。

【0015】

得られたメカニカルミリング混合物を焼結する。焼結手段は、無加圧焼結法、ホット水圧プレス法、高周波誘導加熱法、放電プラズマ焼結法（SPS）が挙げられるが、放電プラズマ焼結が特に好ましい。放電プラズマ焼結法としては、放電プラズマ装置に黒鉛ダイスを設置し、真空又は不活性ガス（窒素、アルゴン等）雰囲気下、黒鉛ダイスにパルス直流又は短形波を加えた直流を流すか、あるいは最初にパルス直流を流し次いで短形波を加えた直流を流して行く。放電プラズマ条件としては、原料を700～1200、加圧力20～80MPaに60～600秒保持するのが好ましい。

10

また、得られるマグネシウムバルク材の形状は、焼結に用いる装置により調整することができる。

【0016】

次に得られた焼結体を加熱処理する。当該加熱処理により焼結体の強度が飛躍的に向上する。この強度向上効果の理由は、定かではないが、メカニカルミリング処理においてマグネシウム粉末中に均一に分散された少量の酸素含有化合物が焼結により完全に消失せず、少量酸素の状態焼結体中に均一に残存し、当該酸素が加熱処理により一部マグネシウムと反応して酸化マグネシウムを生成することによるものと考えられる。なお、焼結体は一度常温に冷却してから、加熱処理に付すのが好ましい。

加熱処理は、大気圧下、150～300に10分～8時間行うのが好ましく、200～300に10分～8時間行うのがより好ましく、220～280に10分～8時間行うのがさらに好ましく、230～270に10分～8時間行うのがさらに好ましい。また、加熱雰囲気は、大気中でもよいし、不活性ガス中でもよいが、大気中がより好ましく、25～35質量%がさらに好ましい。

20

【0017】

得られたマグネシウムバルク材は、マグネシウムの他にMgOを含有する。バルク材全量中のMgOの含有量は5～45質量%程度であるが、10～40質量%が好ましく、20～40質量%がより好ましく、25～35質量%がさらに好ましい。

また0～10質量%のMgH₂及び0～10質量%のMg(OH)₂を含有していてもよい。

30

【0018】

得られたマグネシウムバルク材は、純マグネシウムバルク材に比べて、また焼結体に比べても強度が向上している。その硬度は40HV以上であり、50HV以上、さらに80HV以上のものも得られる。従って、本発明のマグネシウムバルク材は、輸送機器や電気電子機器の材料として広く使用することができる。

【実施例】

【0019】

次に実施例を挙げて本発明を詳細に説明する。

【0020】

実施例1

純度99.91%、平均粒子径384μmの純Mg粉末25.0gとクロム鋼製ボール400gおよびステアリン酸0.50gをアルゴンガス雰囲気中で500mlのクロム鋼製容器に装入し、遊星型ボールミル（Fritsch, P-5）を用いてメカニカルミリング（MM）処理した。MM処理条件は、ボールミルの公転速度を200rpm一定とし、MM処理時間は2h、4h、8h、16h、32hおよび64hと変化させた。

40

得られたMM粉末4gを20の黒鉛型に装入し、放電プラズマ焼結（SPS）装置を用いて固化成形した。SPS焼結条件は成形温度723K、加圧力45MPa、保持時間180s一定とした。

作製したSPS材は、大気中で473K、523Kおよび573Kで、最大8hまで熱処理した。

50

S P S材および熱処理材の硬さをビッカース硬度計（荷重1 kg，保持時間20 s）で10ポイント測定した。S P S材および熱処理材の化合物相を同定するために、X線回折装置（60 mA，40 kVのCu K線，回折角度20～80°，回折速度 1.66×10^{-2} deg/s）で測定した。

【0021】

図1に各S P S材の等時加熱（1 h）による硬さの変化を示す。未加熱のMM 2 hおよびMM 8 h S P S材の硬さは、MM未処理のS P S材よりも低い値を示したが、MM 4 h、MM 16 h、MM 32 hおよびMM 64 h S P S材は、高い値を示した。MM 16 h、MM 32 hおよびMM 64 h S P Sで顕著な硬さの差は認められなかった。これらの結果は、MM処理による粉末への加工ひずみの導入には限界があること、さらに、導入された加工ひずみがS P S焼結中に回復する割合が異なることを示唆している。

10

473 Kで熱処理したMM 2 h、MM 4 h、MM 16 hおよびMM 32 h S P S材の硬さは、未加熱のS P S材よりも約5 HV高い値を示し、MM 8 hおよびMM 64 h S P S材では、約15 HV高い値を示した。

本発明で作製したS P S材は1 hという短時間の熱処理で硬化が認められた。523 Kにおける熱処理により、各S P S材の硬さは、さらに高くなった。特に、MM 32 h S P S材の硬さは、未加熱と比較して約2倍の85.8 HVを示した。熱処理573 Kでは、S P S材の硬さは523 Kと比較して軟化した。各S P S材の硬さの誤差は、 ± 8 HV以内であった。

20

【0022】

図1より、硬さの向上が最も顕著に表れた523 Kで等温加熱による硬さの変化を図2に示す。MM 2 h S P S材は、0.5 hでピーク硬さ37.1 HVを示し、その後、硬さは一定値を示した。この値は、MM未処理のS P S材よりも高い値である。MM 4 h S P S材は、2 hでピーク硬さ49.5 HVを示し、その後、緩やかに軟化した。一方、MM 8 h、MM 16 hおよびMM 64 h S P S材は、2 hでピーク硬さを示し、その後、顕著な硬さの軟化傾向は認められなかった。最も顕著な時効硬化挙動を示したのは、MM 32 h S P S材で、1 hで85.8 HVを示し、その後、緩やかに硬さは高くなり、8 hで最高硬さ90.7 HVを示した。また、本発明で作製したS P S材は、顕著な軟化が認められず、優れた熱的安定性を示した。時効温度を473 Kおよび573 Kに変化させても、S P S材の硬さの変化は、図2に示した523 Kと同様の傾向を示した。

30

【0023】

明瞭な時効硬化挙動を示した32 h S P S材の等温加熱（523）によるX線回折パターンの変化を図3に示す。未加熱の粉末およびS P S材では、純Mgの回折ピークが認められた。一方、0.5 h熱処理したS P S材は、Mgの回折ピーク以外にMgO、MgH₂およびMg(OH)₂の回折ピークが認められた。特に、MgOの回折ピーク強度は、他の化合物の回折ピーク強度より高かった。また、熱処理時間が長くなるにつれてMgH₂およびMg(OH)₂の回折ピーク強度が高まった。しかし、MgH₂およびMg(OH)₂の回折ピーク強度に対応した顕著な硬さの変化は認められなかった。このことから、時効硬化挙動の支配的な要因は、MgOの生成であると考えられる。図4から、MgOのマグネシウムバルク材中の含有量は5～45質量%、さらに10～40質量%、さらに20～40質量%であるのが好ましいことがわかる。

40

また、MgH₂は0～10質量%、Mg(OH)₂は0～10質量%が好ましいことがわかる。

MgH₂の生成は、ステアリン酸を構成する水素とMgとの固相反応が誘起されたためであると考えられる。MgOおよびMg(OH)₂に関しては、ステアリン酸を構成する酸素もしくは、純Mg粉末の表面に形成されている酸化皮膜およびMg(OH)₂がMM処理中に粉末内部に取り込まれたためと考えられる。また、MM処理をしていない純Mg粉末から作製したS P S材を大気中で熱処理してもMgOは生成されなかった。このこと

50

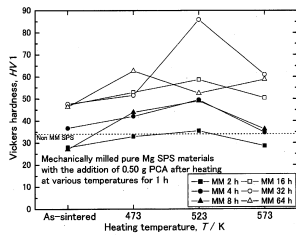
から、MgOの生成における酸素の供給源は、ステアリン酸であると推察した。これらの結果は、MgO、MgH₂およびMg(OH)₂の生成には、水素や酸素を含むステアリン酸を伴ったMM処理およびその後の熱処理が必要であることを示唆している。

【0024】

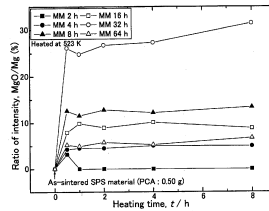
図4に各SPS材の等温加熱(523K)によるMgOの回折ピーク強度を純Mgの回折ピーク強度で除した値を回折ピーク強度比として示す。この回折ピーク強度比を相対的なMgO生成量として見積もったSPS材は、0.5hで強度比3.2%を示したが、その後、強度比は、0%であった。一方、MM4hおよびMM64h SPS材は、0.5h以後、強度比は一定値(約5%)を示し、MM8hおよびMM16h SPS材は、0.5h以後、強度比約10%を示した。特に、MM32h SPS材は、0.5hで強度比26.1%を示し、その後、わずかに増加し、8hで31.5%を示した。これらの結果は、図2で示した等温加熱による各SPS材の硬さの変化と対応しており、各SPS材の時効硬化挙動の支配的な要因は、MgO生成によるものと考えられる。

10

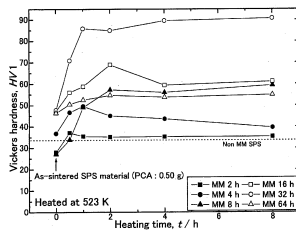
【図1】



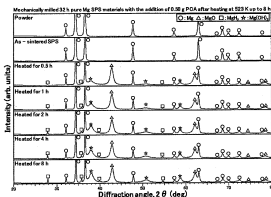
【図4】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I		
C 2 2 C 32/00	(2006.01)	B 2 2 F	3/24	C
C 2 2 C 1/10	(2006.01)	C 2 2 C	32/00	V
		C 2 2 C	1/10	K

特許法第30条第1項適用 (2)平成23年10月12日 一般社団法人軽金属学会発行「第121回秋期大会講演概要集」、及び2011年11月12日 一般社団法人軽金属学会「第121回秋期大会」において文書をもって発表

特許法第30条第1項適用 (3)平成24年2月14日 学校法人日本大学発行「平成23年度 修士論文概要集」、及び平成24年2月14日 学校法人日本大学「平成23年度機械工学専攻博士・修士論文発表会」において文書をもって発表

(72)発明者 久保田 正広
東京都千代田区九段南四丁目8番24号 学校法人日本大学内

審査官 米田 健志

(56)参考文献 特開2011-243776(JP,A)
特表2002-504186(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B 2 2 F 1 / 0 0 ~ 8 / 0 0