The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	酸化カルシウムの熱分解によるAl-Ca系金属間化合物の固相合成機構の解明とマグネシウム基複合材料の高温特性
Author(s)	藤田, 淳司
Citation	大阪大学, 2017, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/67142
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

様式３

論　文　内　容　の　要　旨

氏　名　（　藤　田　淳　司　）	
論文題名	酸化カルシウムの熱分解によるAl-Ca系金属間化合物の固相合成機構の解明とマグネシウム基複合材料の高温特性

論文内容の要旨

本論文では，自動車用部材の軽量化に資する耐熱性マグネシウム（Mg）合金の開発を目指して，粉末冶金法を用いて汎用Mg-Al系合金（AZ61B）粉末に対して安価な酸化カルシウム（CaO）粒子を添加し，熱処理過程でのCaO粒子の熱分解を利用したAl_2Ca微粒子の固相合成，およびその粒子分散強化によりMg合金の高温特性の向上を試みた．その際，安定な酸化物であるCaOの熱分解によるAl_2Caの固相合成機構を熱力学的および実験的に解明すると共に，作製した複合材料の高温特性への材料因子の影響の調査・解析を通じてその高温硬さおよび高温摩耗特性の向上機構を解明した．

第1章では，深刻化する地球温暖化現象への対応策として自動車等の移動体の軽量化による燃費改善に着目し，その有効な手段として期待が寄せられているMg合金の適用事例とその普及への課題を概観して取り上げた．その上で，エンジン周りの部品へのMg合金の適用には，更なる耐熱性，高温摩耗特性の向上と低コストの両立が重要な課題であることを説明した．本課題を解決する方策として，Mg-Al合金への添加粒子として安価なCaOに着目し，その固相熱分解により微細なAl_2Ca粒子を均一に合成・分散させることで高温強度を向上させる新しい材料創製方法を提案した．一方で，本方法の課題として，Ellingham線図に代表される従来の熱力学的知見からはMg合金中においてCaOの還元分解が進行するとは考えにくい点を指摘した．以上を踏まえて本研究の目的を示した．

第2章では，粉末冶金法を利用してMg合金にCaO粒子が分散する複合プリカーサの作製方法とその押出固化方法，ならびに作製した材料の分析・評価試験を含む各種実験方法について論じた．

第3章では，バルクメカニカルアロイング法（ECABMA法）を適用してAZ61B合金チップにCaO粒子が均一に分散した複合材料に熱処理を施すことで，CaO粒子が熱分解し，固相合成によってAl_2Ca微粒子が均一に分散する複合材料を作製できることを見出すとともに，その合成はCaO添加量の増加に伴って促進されることを報告した．また，熱力学的な考察に基づき，CaOはMgにもAlにも還元されない一方で，MgとAlが共存するMg-Al-CaO系においては熱分解され，そこで生じたCa原子がα-Mg母相に固溶することを示した．一方，固溶限を超えるCa原子がα-Mg母相に供給されると，熱力学的に非常に安定なAl_2Caが生成することにより反応の標準自由エネルギ変化は負となり，本反応が熱力学的に起こりうる反応であることを明らかにした．

第4章では，熱処理初期段階における素反応の進行過程において，CaO粒子の熱分解によって生じたCa原子はα-Mg母相に固溶して結晶粒界に沿って優先的に拡散し，AZ61B合金中のAl元素と反応することで中間相として棒状の$(Mg,Al)_2Ca$を経て安定なAl_2Ca粒子を生成することを明らかにした．本化合物合成は，CaO粒子の熱分解によるα-Mg母相へのCa原子の供給量の増加とともに進行し，長時間の熱処理によって多量のCa原子がα-Mg母相に供給されると，安定相はAl_2Caから$(Mg,Al)_2Ca$に変化することを見出した．その際，反応初期段階でCaO粒子とα-Mg母相の界面にはMgO被膜が形成されることに起因して，反応初期段階以降のCaOの熱分解速度は非常に遅くなることから，化合物合成に要する熱処理時間はCaO添加量に単純に反比例することなく，CaO添加量が2.5vol%などの少ない場合には非常に長時間の熱処理を要することを明らかにした．

第5章において作製したAl_2Ca/AZ61B複合押出材の常温から200°Cにおける硬さは，CaO添加量の増加に伴い大きく向上し，10.0vol%CaO添加材ではCaOを含まないAZ61B押出材と比較して200°Cでの高温硬さは約60%向上するという著しい高硬度化を達成した．高温硬さの向上因子としては，CaO添加量が少ない押出材ではAl原子の固溶強化が支配的であるのに対して，CaO添加量が多い押出材ではAl_2Ca粒子とCaO粒子の分散強化が大きく寄与することを明らかにした．一方，180°Cまでの高温摩擦・摩耗特性については，Al_2Caの合成に伴うα-Mg素地中の固溶Al原子の減少に起因して素地と相手材（SUS304）との凝着が促進される結果，CaO粒子の添加による高温摩耗特性の向上効果は得られなかった．

第６章では，本研究にて得られた結果および知見を総括した．

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名　（ 藤田　淳司 ）			
論文審査担当者		（職）	氏　名
	主 査	教授	近藤　勝義
	副 査	教授	渋谷　陽二
	副 査	教授	伊藤　和博
	副 査	教授	塚本　雅裕
	副 査	准教授	梅田　純子

論文審査の結果の要旨

本論文では、自動車用部材の軽量化に資する耐熱性マグネシウム（Mg）合金の開発を目指して、アルミニウム（Al）を合金添加元素とする汎用 Mg-Al 合金粉末に対して廉価な酸化カルシウム（CaO）粒子を添加し、熱処理過程での CaO の熱分解を利用した Al_2Ca 微粒子の固相合成によって Mg 合金の高温特性を向上させるとともに、Al_2Ca の固相合成機構と高温域での本マグネシウム合金の強化機構を解明している。主な成果は以下の通りである。

１）Mg-Al 合金チップに CaO 粒子を添加して適切な熱処理を施すことで、熱的に安定であるために従前より Mg 合金中での還元分解が予想されなかった CaO 粒子の熱分解と、それに続く Al_2Ca 金属間化合物の生成を実験的に明らかにしている。その際、強塑性加工プロセスであるバルクメカニカルアロイング法（ECABMA 法）により CaO 粒子を材料中に均一に分散することで、固相合成によって生成する Al_2Ca 微粒子が均一に分散し、Mg 合金の耐熱性の向上に寄与することを実証している。また、熱力学的な解析に基づき、CaO は Mg および Al に還元されない一方で、Mg と Al が共存する Mg-Al-CaO 系においては熱分解し、そこで生じた Ca 原子がα-Mg 母相に固溶することを解明している。他方、固溶限を超える Ca 原子がα-Mg 母相に供給されると、熱的に安定な Al_2Ca の生成により本反応の標準自由エネルギ変化が負となり、CaO の熱分解を伴う Al_2Ca の合成反応が熱力学的に起こりうることを明らかにしている。

２）熱処理初期段階における素反応の実験的解析を通じて、CaO 粒子に由来する Ca 原子はα-Mg 母相に固溶した後、結晶粒界に沿って優先的に拡散し、Mg-Al 合金中の Al 元素と反応することで中間相として棒状の $(Mg,Al)_2Ca$ を経て安定な Al_2Ca 粒子を形成することを明らかにしている。また、α-Mg 母相の格子定数変化に係る解析を通じて、本化合物合成は、CaO 粒子の熱分解によるα-Mg 母相への Ca 原子の供給量の増加とともに進行し、長時間の熱処理により多量の Ca 原子がα-Mg 母相に供給されると、安定相は Al_2Ca から $(Mg,Al)_2Ca$ に変化することを明らかにしている。その際、反応初期段階で CaO 粒子とα-Mg 母相の界面において MgO 被膜が形成され、これがバリア層となるため、それ以降の CaO の熱分解速度は顕著に低下する。その結果、化合物合成に要する熱処理時間は CaO 添加量に単純に反比例することなく、CaO 添加量が 2.5vol%などの少ない場合、熱分解の促進のために長時間の熱処理を要することを実証している。

３）CaO の熱分解を利用して Al_2Ca 微粒子が分散する Mg 基複合材料の常温から 200°C までの硬さは、CaO 添加量の増加に伴い大きく増大し、10.0vol%CaO 添加材では CaO を含まない場合と比較して 200°C での高温硬さが約 60%向上することを実証している。高温硬さの向上には、CaO 添加量が少ない複合材料では Al 原子の固溶による強化が主たる因子として寄与するのに対して、CaO 添加量が多い複合材料では Al_2Ca と CaO による粒子分散強化が支配的であることを明らかにしている。一方、180°C までの高温摩擦・摩耗特性については、Al_2Ca の合成に伴うα-Mg 素地中の固溶 Al 原子の減少に起因して素地と相手材（SUS304）との凝着が促進されることを実証し、高温摩耗特性の向上には Al 固溶量と Al_2Ca 合成量の適切な選定が有効であることを提案している。

以上のように、本論文では、熱的に安定な CaO の熱分解という新奇な反応を利用した Mg 合金中での Al_2Ca 微粒子の固相合成機構と Mg 基複合材料の高温域での強化機構を解明することで、既存 Mg 合金を凌駕する耐熱性と低コストを兼ね備えた Mg 材料の創製に資する材料設計原理を確立するために必要な新規かつ有用な知見を明らかにしている。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。