



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	<a href="https://doi.org/10.18910/67142">https://doi.org/10.18910/67142</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

博士学位論文

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

藤 田 淳 司

2017年 7月

大阪大学大学院工学研究科

# 目次

## 第1章 序論

1.1 研究背景	1
1.2 本研究の目的および構成	12
参考文献	15

## 第2章 実験方法

2.1 緒言	21
2.2 ECABMA 法による Mg 基プリカーサの作製	22
2.3 熱処理による CaO の熱分解挙動調査	24
2.4 加工・熱処理による高温特性評価試料の作製	26
2.5 作製試料の評価方法	34
参考文献	41

## 第3章 CaO を添加した Mg-Al 合金における Al-Ca 系化合物の固相合成挙動に係る

### 熱力学的解析

3.1 緒言	43
3.2 AZ61B 合金中における Al-Ca 系化合物合成の実験的解析	44
3.3 Mg-Al 合金中における CaO 固相分解反応の熱力学的解析	67
3.4 結言	84
参考文献	86

<b>第4章</b>	<b>Mg-Al 合金における CaO の熱分解に伴う Al-Ca 系化合物の固相合成機構の 解明</b>	
4.1	緒言	89
4.2	CaO 熱分解の反応初期段階における素反応解析	90
4.3	$\alpha$ -Mg 結晶構造解析による元素固溶挙動と Al-Ca 系化合物の 生成機構解明	112
4.4	Al-Ca 系化合物合成の進行に及ぼす熱処理時間の影響	122
4.5	合成反応に伴う生成相の変遷に関する理論的考察	134
4.6	結言	144
	参考文献	146
<b>第5章</b>	<b>CaO 粒子の熱分解を利用した <math>Al_2Ca</math> 粒子分散 Mg 基複合材料の高温特性</b>	
5.1	緒言	149
5.2	ECABMA 複合材料の組織構造および高温特性	151
5.3	分散粒子および Al の固溶が Mg 合金の高温特性に及ぼす影響	170
5.4	$Al_2Ca$ 粒子分散 Mg 基複合材料の高温特性に関する考察	203
5.5	結言	215
	参考文献	217
<b>第6章</b>	<b>総括</b>	221
	本研究に関連する論文および学会発表	227
	謝辞	231



## 第1章 序論

### 1.1 研究背景

近年、中国・インドネシアを中心とする新興国の急速な経済発展を背景に、世界のエネルギー消費は急速に増加している[1]。国際エネルギー機関(IEA)によると、2040年までに世界のエネルギー需要は、2016年と比べて約30%の増加が見込まれており[2]、これに伴う環境破壊や資源枯渇、エネルギー不足といった問題も深刻化の一途をたどっている。とりわけ、温室効果ガスである二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)は地球温暖化現象を助長し、自然界のバランスを不安定にしている。こうしたCO<sub>2</sub>削減にむけて、2016年11月に発効されたパリ協定では、世界的な平均気温の上昇を産業革命以前に比べて2°Cより十分低く保つとともに、1.5°C以下に抑える努力を追求することや、主要排出国を含むすべての国がCO<sub>2</sub>排出量削減目標を5年ごとに提出・更新することを要請するなど、世界規模での取り組みが進められている[3]。一方、我が国の各部門におけるCO<sub>2</sub>排出量のうち2割弱は運輸部門からの排出量が占めている[4]。さらに、国内の運輸部門における輸送量とエネルギー消費量の関係に関する報告[5]によると、旅客部門の約7割、貨物部門の約9割のエネルギー消費が自動車によるものであり、これらは鉄道・海運等と比べると輸送量あたりのエネルギー消費が大きい輸送手段である。昨今のインターネット通販の増加による貨物輸送の多様化を背景として、我が国の貨物輸送量に占める貨物トラックのシェアはさらに拡大しており[6]、CO<sub>2</sub>排出量への寄与は今後も増大することが予想される。こうした流れを受けて、温室効果ガス排出量の削減とエネルギー消費の抑制の双方に効果が期待できる方法として、輸送機器のうち、とりわけ自動車の燃費改善に注目が集まっている。2016年時点ですでに自動車の燃費に対して何らかの規制を導入している国・地域は販売台数ベースで見て世界市場の9割前後に到達しているとの報告もあり[7]、燃費改善への要求は国内だけに留まらず国際的な流れといえる。各国の乗用車に対する燃費規制値を欧州

## 第1章 序論

方式(走行距離当たりCO<sub>2</sub>排出量[g/km])に統一して整理した図を、同報告[7]より引用してFig.1-1に示す。この中ではEUにおける規制が最も厳しく、2019年までに130g/km、2021年までに95g/kmと段階的に規制が強化される。企業は平均燃費がこの基準を1g/km超える毎に、販売台数×95EUROの罰金を支払う必要があり、世界的に見ても非常に厳しい基準といえる[7]。我が国においても1999年に改正省エネ法に基づく燃費目標が導入されて以降、順次改訂が行われ、2013年には2020年度目標値として20.3km/L(114g/km)が導入されている[8]。こうした世界規模での要請に基づき、世界展開を図る自動車業界ではこれらの基準達成に向けてより一層の燃費改善技術の開発が行われている。自動車の燃費改善に着目すると、ハイブリッド車や電気自動車の開発が盛んに進められている一方で、車体の軽量化が大変有効な手段であり、各自動車メーカーで積極的に取り組まれている[9]。乗用車の車体重量と燃費およびCO<sub>2</sub>排出量の関係をFig.1-2に示す。これによると車体の軽量化に伴って燃費が大幅に改善され、その結果CO<sub>2</sub>排出量も大きく減少している。例えば、車体重量が2000kgから半分の1000kgに軽量化することで、燃費は約2倍以上に向上し、CO<sub>2</sub>排出量は3分の1近くまで減少する。このような軽量化効果を期待して、社会基盤素材ともいえる鉄鋼に代わってアルミニウム(Al)合金を中心とした軽金属材料の利用率が年々増加している。例えば、乗用車におけるボンネットやフードなどのアルミ合金製パネルの搭載重量比は2005年現在、国内で12%、北欧や欧州においては20%と報告されている[9]。しかし、深刻化する地球環境問題への対応や、上記のパリ条約等で国際的に要求されているCO<sub>2</sub>排出量削減目標の達成に向けて、輸送機器の更なる軽量化技術の開発が強く求められている。

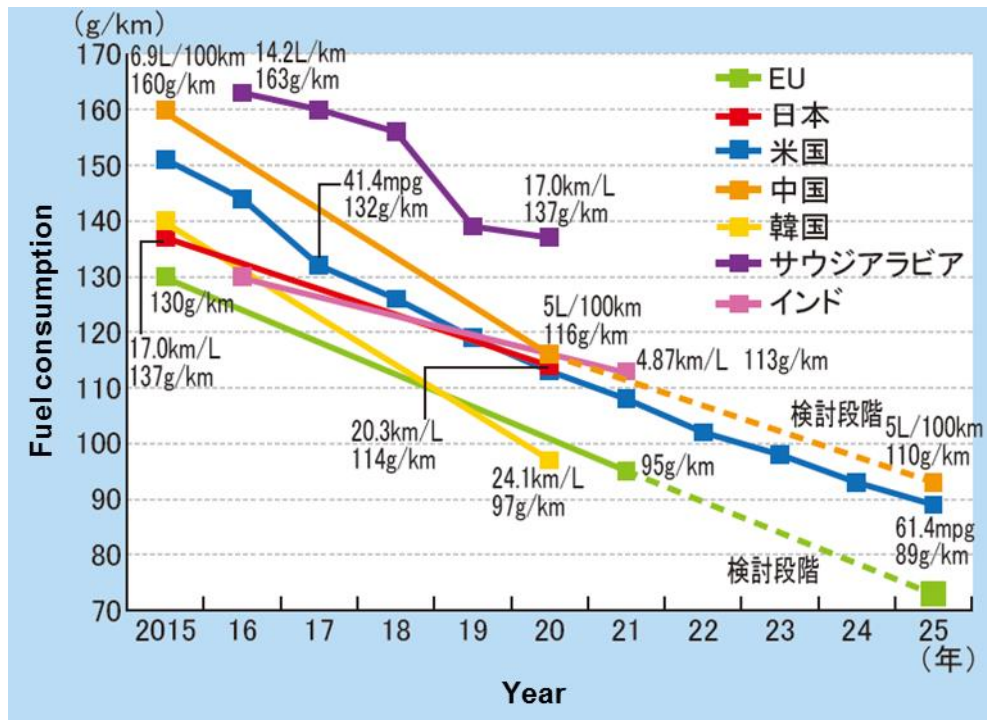


Fig.1-1 Fuel consumption regulation of passenger vehicle in each country and region [7].

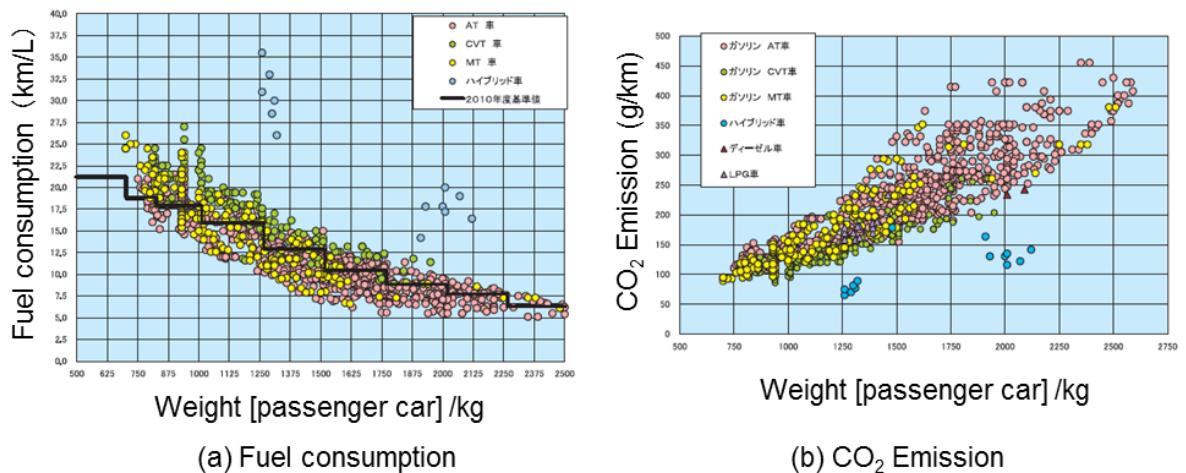


Fig.1-2 Lightweight effect of passenger car on fuel consumption and CO<sub>2</sub> emission.

このような時代背景を受けて、輸送機器部材への最軽量工業用金属材料であるマグネシウム(Mg)合金の適用に期待が寄せられている。Mgは25℃における密度が1.738g/cm<sup>3</sup>と鉄の約4.5分の1、代表的な軽金属材料であるアルミ合金の約3分の2である[10]。その結果、比強度、比剛性に優れるため、鉄やアルミ合金の代替材料として使用することで、輸送機

器の軽量化効果が期待される。例えば、自動車構造の骨組みであるホワイトボディへの Mg 合金の適用を考えると、約 50%もの軽量化が可能となる[11]。自動車の燃費改善に関する軽量化の効果として、燃費  $y$  [km/l] と自動車重量  $x$  [kg] の間には  $y = 0.269 \exp(-0.72x)$  の関係式が成り立つことが知られており、これによると自動車重量を 100kg 減少させることにより、約 0.879 km/l の燃費改善が可能である[11,12]。このことから燃費改善に対して軽量化は有効な手段といえる。Mg 合金の自動車への適用は 1921 年の Indy500 に端を発しており、エンジンピストンの部品に適用されている[13]。以降、汎用ダイカスト用マグネシウム合金のうち AZ(Mg-Al-Zn)系合金がシリンダーヘッドカバーなどの比較的複雑形状で鋳造性が必要とされる部品に、AM(Mg-Al-Mn)系合金が衝撃吸収性・靱性・延性が要求されるステアリングハウジングなどの車体用材料に、それぞれ採用されてきた[13,14]。また、耐熱用 Mg 合金としては、Volkswagen 社が AS(Mg-Al-Si)系合金を 1940 年代にトランスミッションケースに適用している[13]。近年では、同じく Volkswagen 社が 2002 年に開発した Mg 合金フレームからなるプロトタイプ車において、約 100km/l という高燃費性能を示すことが報告されているなど[15]、Mg 合金の自動車への適用は盛んに検討されてきた。こうした軽量化効果に加えて、Mg はリサイクル性に優れた金属としても知られており、環境に優しい素材として実用化への期待も大きい[16]。しかしながら、Mg 合金を自動車などの輸送機器の構造材料として利用するには、耐腐食性、冷間加工性、強度-延性バランス、じん性、耐熱性、耐クリープ性、耐摩耗性などの諸特性の向上に加えて、コスト高といった課題が残されている。耐腐食性に関しては、Mg の標準電極電位が -2.37V と構造材料として使われる金属中で最も低いことから、Ni, Fe, Cu などの一般的な金属や金属間化合物が混入することで、卑となる Mg が優先的に腐食される[17]。現在では、こうした不純物元素の含有量管理や陽極酸化被膜[18]などの表面処理を施すことで耐腐食性を向上させ、Mg 合金を用いた製品や部材もすでに実用化されている。また、近年、当研究グループでは走査型ケルビンプローブフォース顕微鏡(SKPFM)を

用いて母相と各種分散物の表面電位差を測定することにより、材料の組織構造から耐腐食性を評価する試みについても研究を行っており、耐腐食性改善に向けた研究の更なる進展が期待される[19]。一方、難冷間加工性は Mg の結晶構造が最密六方晶であることに起因しており、室温で容易に活動するすべり系が底面すべりに限定されるため、塑性加工が困難となる。そこで、非底面すべり系の活動が高温で活発になることを利用して、延性が急増する 300℃付近での熱間圧延や熱間押出などの加工方法がとられている[20]。このように、Mg の耐腐食性および冷間加工性に関しては一定の対処法が取られており、すでに実用化が進められている。また、耐力およびヤング率などの力学特性に関しても更なる改善が必要とされており、金属間化合物による析出強化法、酸化物や炭素系繊維を母相中に分散させる分散強化法などが検討されている[21]。加えて、結晶粒を微細化することによる組織構造制御法も盛んに研究されており、直行押し崩しを繰り返す ECAE 法 (Equal Channel Angular Extrusion)[22]、粗粒粉末を用いた反復式塑性加工を施す RCP 法 (Roll Compaction)[23] および圧縮・後方押出加工法[24]などが開発されている。これらの方法は、多結晶体において耐力( $\sigma_y$ )が平均結晶粒径( $d$ )の平方根の逆数に比例するという Hall-Petch の経験則[25,26]に基づくものであり、結晶粒を微細化するほど強度も高くなる。Fig1-3 に示すように Mg 合金と Al 合金のホールペッチ係数( $k$ )を比較すると、 $k[\text{Mg}]=0.21\text{MPa}\cdot\text{m}^{-1/2}$ 、 $k[\text{Al}]=0.068\text{MPa}\cdot\text{m}^{-1/2}$ [27]であり、 $k[\text{Mg}]$ が約 3 倍大きいことから、Mg 合金は結晶粒微細化による強化作用が大きい材料である。

一方、自動車の軽量化を考えた場合、トランスミッションケース、オイルパン、エンジンブロックなど、パワートレイン系部品への Mg 合金の適用が効果的である反面、エンジン周りの部材には耐熱性や耐クリープ性が要求される。しかしながら、Fig.1-4 (文献[28]より引用したデータを元に作成)に示すように、既存のダイカスト用 Mg 合金である AS21 (Mg-2%Al-1%Si)、AS41 (Mg-4%Al-1%Si)、および AE42 (Mg-4%Al-2%RE, RE; Rare-Earth は Ce を主体とし

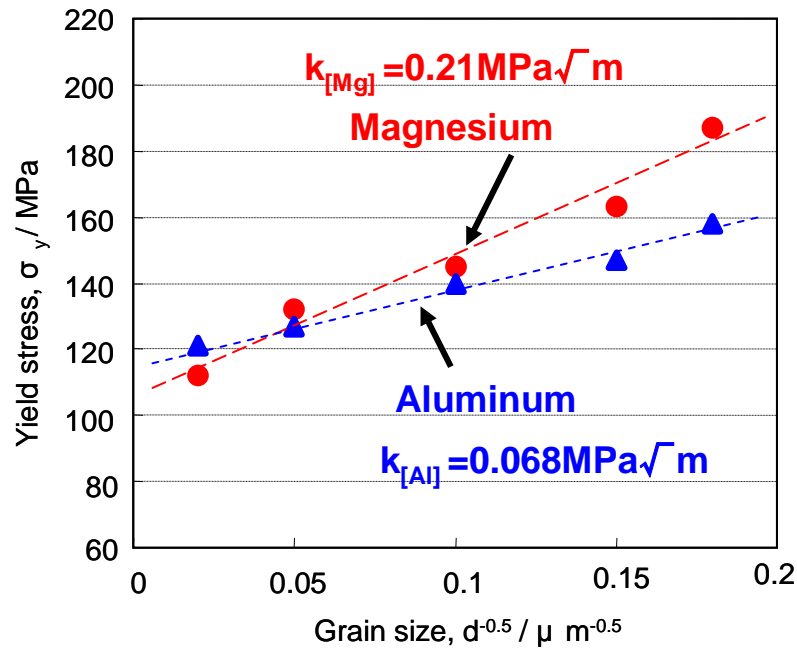
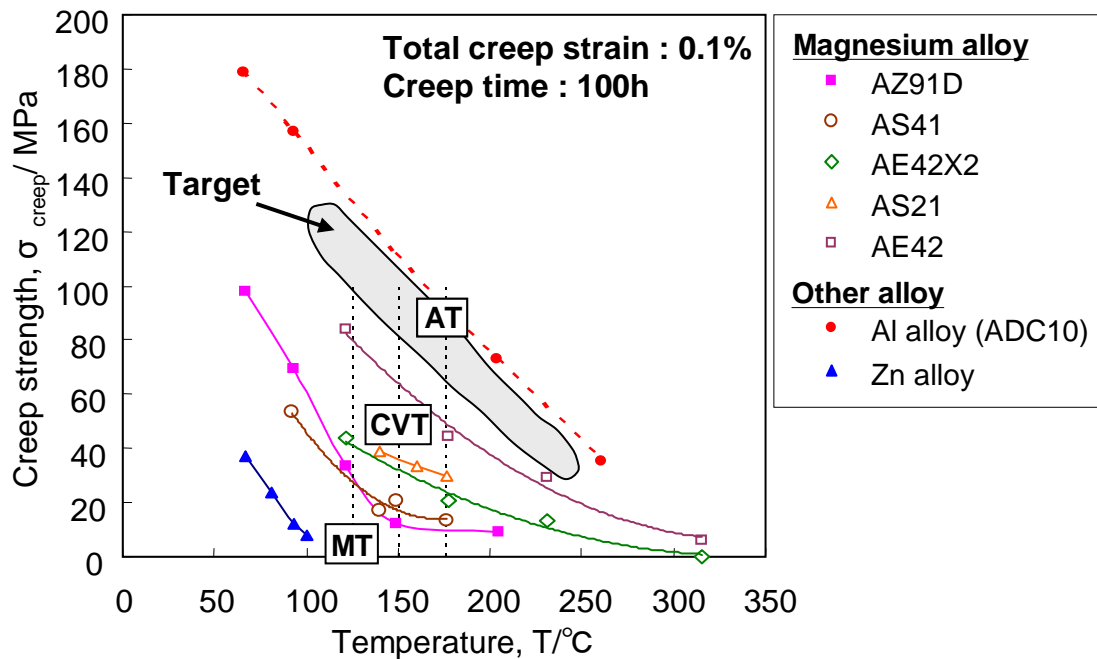


Fig.1-3 Hall-Petch behavior of magnesium and aluminum alloys.

た希土類元素)では, 現在使用されているダイカスト用 Al 合金 ADC10 と比べて, その耐熱性は大きく劣る[28-30]. そのため, オートマチック車のトランスミッションケースの使用温度(150~200°C)にて適用可能な耐熱 Mg 合金の開発が強く要望されている[31,32]. 現在, 自動車向けに商用化されている代表的な汎用 Mg 合金である AZ 系(AZ91D)および AM 系(AM50A, AM60B)合金の耐熱性の低さの要因として,  $\beta$  相( $Mg_{19}Al_{12}$ )の存在が挙げられる. これらの合金はいずれも Al 元素を大量に含むことから内部に  $\beta$  相を有しているが, その共晶点は 437°C と低く, 熱的安定性の低い化合物である. そのため,  $\beta$  相の不連続析出が高温における粒界すべりを促進し, 耐熱性を著しく損なわせる要因となっている[13,33]. その結果, これらの合金は概ね 120~130°C 以上の温度域でクリープ変形が顕著に生じることが報告されている[13,14,31,33]. そこで耐熱性, 耐クリープ性を向上させるために, ①Al 元素と親和性の高い合金元素を添加することで  $\beta$  相の生成を防ぐ, ②高温における粒界すべりを抑制するため, 結晶粒界に微細な二次粒子を導入してピンニング効果を得る[33], ③転位を引き寄せや

すく、母相内での拡散速度の遅い安定な析出物や溶質原子を微細に分散させる、といった材料設計が代表的とされている[33]。また、合金化によって Mg 合金の積層欠陥エネルギーを下させる Al, Ca, Y などの添加も高温強度の向上に繋がる[28]。溶質原子の母相中における拡散を抑制するという観点から、Mg よりも原子半径の大きな元素を添加することが耐熱性の向上に有効であるとの報告もある[35]。こうした材料設計指針に基づき、Mg 合金の本格的な自動車業界への適用が検討され始めた 1940 年代当初から、耐熱性 Mg 合金の開発は継続して行われてきた。当初の耐熱 Mg 合金としては AS (Mg-Al-Si) 系合金である AS41 合金が開発され、トランスミッションケース等に実用化されたことは上述したとおりである。AS41 合金ではダイキャストもしくは鑄造法により  $Mg_2Si$  金属間化合物が晶出することで、130~150°C における高温強度および耐クリープ性が大幅に改善される[13,14,31]。 $Mg_2Si$  は低密度・高硬度であるとともに、融点が 1085°C と高い熱的安定性を有していることが耐熱性の向上に有効である。さらに、同合金の Al 量を減らすことで  $\beta$  相の析出を抑制した AS21 合金についても同様に実用化された[13,31]。しかしその後、技術の進歩によりエンジンの高出力化およびトランスミッションのコンパクト化が実現されると、構成部品が高密度化することに伴いその内部及び周囲はさらなる温度上昇を招いたため、これらの合金では耐熱性が不十分となった[14]。そこで次に開発されたのが AE41 や AE42 合金などのように希土類元素 (Rare Earth Elements; 以下 RE 元素) を添加する方法である[31]。RE 元素の添加は、Al-RE 系化合物として針状の  $Al_{11}RE_3$ 、粒状の  $Al_4RE$  および  $Al_2RE$  などを晶出させるとともに、熱的に不安定な  $\beta$  相を減少させるため 150~200°C の耐熱性が著しく向上する[28,29,31,36-38]。さらに、RE 元素として La 単体を添加することで針状の  $Al_{11}La_3$  化合物の割合が増加し、パワートレイン系部品としてすでに使用されている Al 合金 ADC12 に匹敵する耐クリープ性が実現されている[28,36]。しかしながら、これらの合金においては、RE 元素や Sr を含む母合金が高価であるため高コストになるという経済性の問題がある。そのため、近年では RE 元素に代わって

Ca の添加が盛んに研究されており, Mg-Al 合金に Ca を 2~5% 添加した鑄造材において,  $\beta$  相の晶出が抑制されると同時に, 熱的に安定な  $\text{Al}_2\text{Ca}$  あるいは  $(\text{Mg,Al})_2\text{Ca}$  が粒界を被覆するように晶出することで 200℃までの耐クリープ特性が改善されている[39-43]. 一方で, こうした粒界を被覆する化合物の晶出形態に起因して, Ca の添加は鑄造時の凝固割れを発生しやすくするため鑄造性に劣り, 材料コストの上昇を引き起こすことが問題となっている[14,43,44]. 以上のように, Mg 合金の耐熱性および耐クリープ性に関しては各種元素添加により一定の成果が得られているものの, コスト面と強度面の双方で十分な性能は得られておらず, 自動車産業への普及にはさらなる改善が必要である.



**Fig.1-4** Temperature dependence of creep strength of various Mg alloys and other ones [28].

さらに, 自動車の軸受けやピストンなどの駆動および摺動部分に適用することを考えた場合, 耐熱性だけでなく, 激しい使用条件に耐えるための優れた耐摩耗性が必要とされる. Mg 合金の耐摩耗性に関する既往研究としては, まず, 一般によく用いられているAZ91合金にお

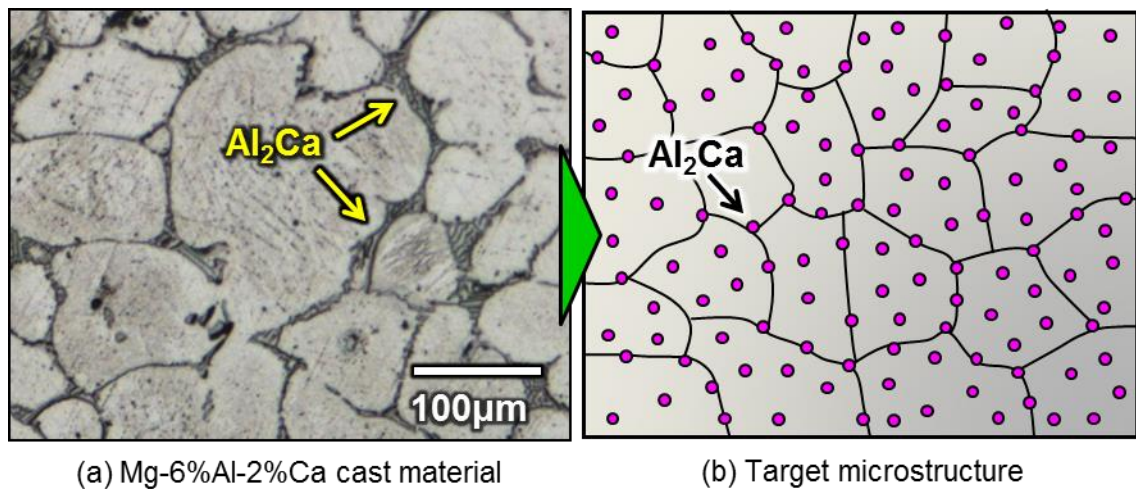


いて、ダイキャスト材よりもチクソモールド材の方が往復すべり試験での耐摩耗性に優れているという報告[45]があることから、成形過程に起因する初期組織の相違が摩耗特性に重要な要因であることが示唆される。また、AZ91合金の時効処理により、 $\beta$ 相を密に析出させることで耐摩耗性の向上および低摩擦が実現されるという報告もある[46]。当研究グループにおいても、カーボンナノチューブ(CNT)と $\text{SiO}_2$ の複合粒子を添加した純Mg焼結材料において、固相合成により硬質な $\text{Mg}_2\text{Si}$ 金属間化合物および $\text{MgO}$ が粒子状に分散し、これらの粒子分散強化によりSUS304ボールを相手材とする摩擦摩耗特性が改善することを報告している[47]。このように、既存のMg合金の耐摩耗性の改善については一定の成果が得られているものの、いまだ実用上不十分であり、更なる改善が必要である。また、摩擦・摩耗特性に及ぼす組織学的因子の影響を考察した研究は少なく、未解明の部分が多い。耐熱性と摩耗特性の関係を論じた研究はさらに少ない。常温摩耗試験における摩耗面の温度上昇と摩耗特性を議論した研究[48]によると、AZ31押出材の摩耗形態は摩耗面温度が上昇するに伴ってアブレシブ摩耗から凝着摩耗に移行する。摩耗量は温度上昇とともに減少するが、凝着摩耗に移行する温度付近で最小となり、その後は再び増加する。これは温度上昇によりAZ31合金が軟化するためであり、高温で硬い材料、つまり耐熱性Mg合金の開発が高温耐摩耗性の向上に繋がるものと考えられる。また、ZK60合金において摩耗面温度が $200^\circ\text{C}$ 付近まで上昇した場合、結晶粒の微細な材料は超塑性状態による粒界すべりが起こりやすく、結晶粒の粗大な材料よりも摩耗率が高くなるといった報告もある[49]。このように、Mg合金における高温摩耗特性の研究は、常温摩耗試験における摩耗面の温度上昇を考慮したものと、高温強度および常温摩耗特性の議論から高温での摩耗特性を推定する研究[50]がほとんどであり、高温での摩擦・摩耗挙動を直接観察および解析するといった研究はほとんど報告されていない。

以上を踏まえて、本研究では、Mg合金の高温強度および高温摩擦・摩耗特性の向上を目

指した新しい組織構造形成に関する研究を行う。上述したとおり、Mgの高温特性の向上には様々な手法が検討されているが、コスト面と強度面の双方に優れた合金が得られていないことから、低コストで高強度な材料創製が望まれる。前記のように、低コストな耐熱性Mg合金の創製にはCaの添加によって熱的に安定な $\text{Al}_2\text{Ca}$ 金属間化合物を形成することが効果的であるが、溶製法によって金属Caを添加した場合、 $\text{Al}_2\text{Ca}$ もしくは $(\text{Mg},\text{Al})_2\text{Ca}$ が $\alpha$ -Mg粒界を被覆するように晶出する[39-43]。組織学的な観点から考えると、結晶粒界を覆うような晶出形態は粒界破壊を起こりやすくするため必ずしも好ましくない[21]。長谷ら[51]はMg-6%Al-1%Zn-2%Ca合金鑄造材に押出加工を施した材料に対して衝撃三点曲げ試験を実施し、粒界に凝集した晶出物とMg母相との界面の割れや晶出物そのものの割れによって応力集中によるき裂進展が確認されたことを報告しており、Ca添加Mg合金の衝撃靱性改善には晶出物の分散形態を適切に制御することが重要であると結論づけている。また、粒界を被覆するような形態の晶出物は耐クリープ特性を向上させることは報告されているものの[39-43]、上述した粒界への微細粒子の分散によるピンニング効果の発現を考えた場合、十分な強化効果が得られないため、高温強度の向上には不向きである。粒子分散による材料の強化については、粒子間の隙間(平均自由行程)の逆数に比例して材料の降伏強さが増大する性質があることから[21]、多量の粒子を細かく分散させることが高温強度の向上にも有効であると考えられる。また、上述した $\text{Mg}_2\text{Si}$ 粒子分散Mg基複合材料の既往研究[47]でも報告されているように、硬質な金属間化合物粒子の分散は耐摩耗性の改善にも有効であることから、熱的に安定な化合物粒子の均一分散は高温摩耗特性の改善も期待できる。そこで本研究では、安価で耐熱性に優れたマグネシウム(Mg)合金の開発を目指して、結晶粒界への微細粒子の分散によるピンニング効果の発現によって高温強度および高温摩耗特性を向上させるべく、熱的に安定で硬質な $\text{Al}_2\text{Ca}$ 金属間化合物が微細な粒子状かつ均一に分散したMg基複合材料の創製を目的とする(Fig.1-5)。金属材料中に金属間化合物を粒子状に分散させるには、

固相温度域での化合物合成が有効な手段であることを踏まえて粉末冶金法を用いることとし、さらに、Mg合金への添加物として酸化カルシウム(CaO)に着目し、その固相分解を利用して $\text{Al}_2\text{Ca}$ 粒子を析出させることを考える。CaOは上述のRE元素などと比べて入手が容易で低価格であることが利点であり、安価な耐熱性材料の創製が期待できる。しかしながら、Fig.1-6に示すEllingham線図(文献[52]より引用したデータを元に作成)からも明らかなように、CaOは金属酸化物の中で最も熱力学的に安定な酸化物であり、MgやAlにも還元されないことから、通常Mg合金中において還元されることは考えにくい。実際、CaOの還元分解を前提としたMg合金への添加はこれまでほとんど行われていない。しかし、本研究においては、熱力学的に安定なCaOが、ある条件下では分解されて $\text{Al}_2\text{Ca}$ が生成するといった新奇な反応を見出しており、この固相反応を利用して耐熱性Mg合金を開発し、高温強度と高温摩耗特性を改善することに着目した。



**Fig.1-5** Microstructure of existing Mg-6%Al-2%Ca cast material and schematic illustration of novel materials design in this study.

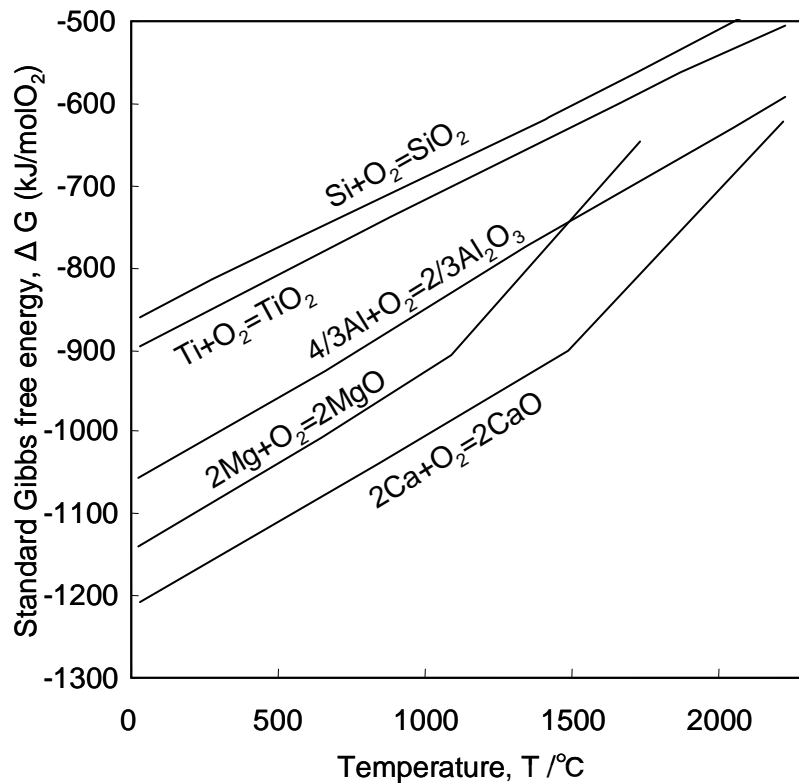


Fig.1-6 Ellingham diagram of several materials [52].

## 1.2 本研究の目的および構成

Mg合金の自動車産業における普及を考えた場合、駆動部および摺動部における激しい使用条件に耐え得る優れた耐熱性と耐摩耗性が要求される。従来の耐熱性Mg合金の開発では、前述のとおりMg合金やMg-Al合金に対してCe, La, YをはじめとするRE元素, Sr, Si, Caなどを添加し、高温でも安定な金属間化合物を形成することでその耐熱強度、耐クリープ特性を向上させている。しかしながら、耐熱性向上に有効なRE元素やSrなどは高価な元素であるため高コストとなり、またSiやCa添加では十分な高温強度を得られていないといった課題を有している。そこで、本研究においては、汎用Mg-Al合金としてAZ61B合金を採用し、コスト面、強度面の双方に効果の期待できる酸化カルシウム(CaO)を分散粒子として添加する。

## 第 1 章 序論

熱力学的に安定であるCaOを熱分解させることで $\text{Al}_2\text{Ca}$ 微粒子を合成し、その粒子分散強化により高温特性の向上を試みる。その際、CaO粒子の熱分解に係る反応メカニズムを解明するとともに、 $\text{Al}_2\text{Ca}$ 微粒子を分散させたMg基複合材料の高温特性への影響因子を調査・解析することにより、その耐熱性、特に高温硬さと高温摩耗特性の向上を目指す。以下に各章の概要を述べる。

第 2 章では、粉末冶金法を利用した Mg 合金粉末成形体中への CaO 粒子の分散手法として採用したバルクメカニカルアロイング法 (Equal Channel Angular Bulk Mechanical Alloying Method; ECABMA 法) について述べる。次に、得られた固化成形体中における高温での CaO 粒子の熱分解挙動の調査方法とその解析方法について説明する。また、成形固化体の熱処理・押出固化方法ならびに、高温特性への影響因子を分離して評価するための評価用材料の作製方法について記述する。最後に、その高温硬さおよび高温摩擦・摩耗特性の評価方法について紹介する。

第 3 章では、本研究が提案する材料創製方法に基づき、AZ61B 合金中での CaO 粒子の熱分解を利用した  $\text{Al}_2\text{Ca}$  金属間化合物の固相合成の可能性と得られる組織構造について実験的に調査する。微細な  $\text{Al}_2\text{Ca}$  粒子の均一分散の観点から、CaO 粒子の添加・混合方法による  $\text{Al}_2\text{Ca}$  の分散形態への影響について説明する。その際、CaO 添加量によって  $\text{Al}_2\text{Ca}$  固相合成の反応性に相違が確認されたため、その反応挙動について調査・解析を行う。また、金属酸化物の中で最も安定である CaO の熱分解反応について、反応前後の生成自由エネルギー変化の計算に基づいて熱力学的に考察する。

第 4 章では、AZ61B 合金中における CaO 粒子の熱分解を伴う Al-Ca 系金属間化合物の固相合成機構を明らかにすることを目的として、まず  $\text{Al}_2\text{Ca}$  合成過程における素反応解析を行う。反応初期段階における中間生成物と  $\alpha\text{-Mg}$  母相の結晶構造の変化を解析し、化合物合成過程での Al 原子および Ca 原子の機能を解明する。また、そこで明らかにした Al 原子お

## 第 1 章 序論

よび Ca 原子の固溶・拡散現象に基づいて  $\alpha$ -Mg 母相への元素固溶量解析を行う。その結果、第 3 章で調査した CaO 添加量が異なる場合の  $\text{Al}_2\text{Ca}$  生成挙動について、Al 原子および Ca 原子の固溶による  $\alpha$ -Mg 母相の結晶構造(面間隔)の変化に着目して再整理する。さらに、CaO 粒子の熱分解に伴う  $\alpha$ -Mg 母相中への Ca 原子の供給量を適正化することで、CaO 添加量が 2.5~10.0vol%のいずれの場合でも Al-Ca 系化合物粒子を固相合成可能であることを実証すべく、熱処理時間と組織構造の関係を調査する。最後に、上記の固相合成プロセスにおいて生成が確認された  $\text{Al}_2\text{Ca}$  および  $(\text{Mg},\text{Al})_2\text{Ca}$  の二種類の金属間化合物について、反応の進行とともに生成相が変化する要因を理論的に考察するとともに、その反応モデルを提案する。

第 5 章では、第 4 章の結果に基づき、CaO 粒子の熱分解と  $\text{Al}_2\text{Ca}$  の固相合成を利用した粒子均一分散 Mg 合金を作製し、その押出固化材における高温硬さおよび高温摩耗特性を評価する。さらに、これらの高温特性へ及ぼす影響因子を分離・解析するため、Mg 合金中の強化粒子となる  $\text{Al}_2\text{Ca}$ 、MgO をそれぞれ単独で分散した際の高温特性、および母合金に含まれる Al や Zn の固溶の影響を調査し、CaO 分散複合材の高温特性への強化作用を考察する。

第 6 章では、本研究により得られた結果および知見を総括する。

参考文献

- [1] 三井住友信託銀行HP: [http://www.smtb.jp/others/report/economy/1\\_5.pdf](http://www.smtb.jp/others/report/economy/1_5.pdf), 新興国のエネルギー問題と日本企業 ～中国・インドネシアの動向～, 三井住友信託銀行 調査月報 5月号 (2012).
- [2] OECD日本政府代表部HP: [http://www.oecd.emb-japan.go.jp/itpr\\_ja/00\\_000128.html](http://www.oecd.emb-japan.go.jp/itpr_ja/00_000128.html), World Energy Outlook 2016 エグゼクティブ・サマリー, 国際エネルギー機関(IEA) (2016.11.16).
- [3] 環境省HP: [http://www.env.go.jp/earth/cop/cop21/cop21\\_h271213.pdf](http://www.env.go.jp/earth/cop/cop21/cop21_h271213.pdf), 国連気候変動枠組条約第21回締約国会議(COP21) 京都議定書第11回締約国会合(CMP11)等(概要と評価), 日本政府代表団 (2015).
- [4] 国土交通省HP:  
[http://www.mlit.go.jp/sogoseisaku/environment/sosei\\_environment\\_tk\\_000007.html](http://www.mlit.go.jp/sogoseisaku/environment/sosei_environment_tk_000007.html), 運輸部門における二酸化炭素排出量 (2017.05.26参照).
- [5] 独立行政法人環境再生保全機構HP: <http://www.erca.go.jp>, 増加する運輸部門のエネルギー消費と省エネ(2017.05.26参照).
- [6] 環境省HP: <https://www.env.go.jp/council/06earth/y060-102/ref06-2.pdf>, 運輸部門の温暖化対策へ向けた現状と展望, 一般社団法人日本自動車工業会 (2012).
- [7] 三井物産戦略研究所HP:  
[https://www.mitsui.com/mgssi/ja/report/detail/1222937\\_10674.html](https://www.mitsui.com/mgssi/ja/report/detail/1222937_10674.html), 世界の燃費規制の進展と自動車産業の対応 (2017).
- [8] 三井物産戦略研究所HP:  
[https://www.mitsui.com/mgssi/ja/report/detail/\\_\\_icsFiles/afieldfile/2016/10/20/150706i\\_nishino.pdf](https://www.mitsui.com/mgssi/ja/report/detail/__icsFiles/afieldfile/2016/10/20/150706i_nishino.pdf), 世界で強化される自動車燃費規制とその影響 (2015).

## 第 1 章 序論

- [9] 稲葉隆, 山下浩之, 武村慶樹, 箕浦忠行, 笹部誠二: Progress of technology in 100-year history of Kobe steel, 自動車用アルミニウム素材とその周辺技術.
- [10] 鎌土重晴: マグネシウムの物性, 軽金属, 59 (2009) 216-224.
- [11] 向井敏司: 2006年度物質材料研究アウトルック, 物質・材料研究機構, (2006) 361-364.
- [12] 原田幸明, 井島清: マグネシウムの資源生産性, まてりあ, 43, 4 (2004)264-269.
- [13] 武田秀: 自動車用マグネシウムダイカスト技術動向, まてりあ, 53, 12 (2014) 594-598.
- [14] 才川清二: 自動車軽量化に向けたマグネシウム合金鋳物の開発動向, 軽金属, 60, 11 (2010) 571-577.
- [15] 向井敏司: 軽量化のための材料技術 マグネシウム合金の可能性, まてりあ, 43, 10 (2004)810-814.
- [16] 小島陽, 鎌土重晴: マグネシウム合金の材料特性と加工技術, 工業材料, 50, 8 (2002)18-24.
- [17] 日本塑性加工学会編: マグネシウム加工技術, (株)コロナ社 (2004).
- [18] 日野実, 平松実, 村上浩二, 西條充司, 金谷輝人: 電子機器用マグネシウム製品への導電性陽極酸化技術の開発, まてりあ, 44, 1 (2005)47-49.
- [19] 竹井怜, 梅田純子, 近藤勝義: 表面電位差を用いたMg 合金中の母相と分散物間におけるガルバニック腐食現象の評価, 日本機械学会論文集(A編), 77, 774, (2011) 301-315.
- [20] 小島陽, 鎌土重晴: マグネシウム合金の材料特性と開発動向, 自動車技術, 56, 10 (2002) 21-27.
- [21] 高木節雄, 津崎兼彰: 材料組織学, (株)朝倉書店 (2000).



- [22] Y. Yoshida, K. Arai, S. Itoh, S. Kamado, Y. Kojima: Realization of high strength and high ductility for AZ61 magnesium alloy by severe warm working, *Science and Technology of Advanced Materials*, 6 (2005) 185–194.
- [23] 金子貫太郎, 塩崎修司, 近藤勝義, 荻沼秀樹, 秋田 亨: 高強靱性マグネシウム合金の環境軽負荷型製造技術の開発, *まてりあ*, 45, 1 (2006) 54-56.
- [24] 近藤勝義, 都筑律子, 杜文博, 鎌土重晴: 反復式塑性加工と固相合成法を利用したマグネシウム合金の高機能化リサイクル, *まてりあ*, 43, 4 (2004) 275-280.
- [25] E.O. Hall: The Deformation and Ageing of Mild Steel: III Discussion of Results, *Proceedings of the Physical Society Section B*, 64 (1951) 747-753.
- [26] N.J. Petch: The Cleavage Strength of Polycrystals, *The Journal of the Iron and Steel Institute*, 174 (1953) 25-28.
- [27] G. Mann, J.R. Griffiths, C.H. Caceres: Hall-petch parameters in tension and compression in cast Mg-2Zn alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, 378 (2004) 188-191.
- [28] 小島陽: 高性能マグネシウム合金の新展開, *軽金属*, 58 (2008) 526-548.
- [29] Ifeanyi A. Anyanwu, Yasuhiro Gokan, Atsuya Suzuki, Shigeharu Kamado, Yo Kojima, Suguru Takeda, Taketoshi Ishida: Effect of substituting cerium-rich mischmetal with lanthanum on high temperature properties of die-cast Mg–Zn–Al–Ca–RE alloys, *Materials Science and Engineering A*, 380 (2004) 93–99.
- [30] Ifeanyi A. Anyanwu, Yasuhiro Gokan, Shuuhei Nozawa, Atsuya Suzuki, Shigeharu Kamado, Yo Kojima, Suguru Takeda, Taketoshi Ishida, Development of New Die-castable Mg–Zn–Al–Ca–RE Alloys for High Temperature Applications, *Materials Transactions*, 44, 4 (2003) 562-570.

- [31] Mihriban. O. Pekguleryuz, A. Arslan Kaya, Creep Resistant Magnesium Alloys for Powertrain Applications, *Advanced Engineering Materials*, 5 (2003) 866–878.
- [32] 鎌土重晴, 小島陽: 自動車向けダイカスト用耐熱マグネシウム合金の開発, *工業材料*, 50, 8 (2002) 32-36.
- [33] Z. Yang, J.P. Li, J.X. Zhang, G.W. Lorimer, J. Robson: Review on research and development of magnesium alloys, *Acta Metallurgica Sinica (English letters)*, 21, 5 (2008) 313-328.
- [34] Qingyou Han, Bimal K. Kadz, Srinath Viswanathan: Design perspectives for creep-resistant magnesium die-casting alloys, *Philosophical Magazine*, 84, 36 (2004) 3843–3860.
- [35] J. F. Nie, M. A. Easton, T. B. Abbott, S. M. Zhu, M. A. Gibson: On the Creep Resistance of Magnesium Casting Alloys, *Magnesium 8<sup>th</sup> International conference on Magnesium alloys and their applications*, (2009) 89-95.
- [36] Jinghuai Zhang, Peng Yu, Ke. Liu, Daqing Fang, Dingxiang Tang, Jian Meng: Effect of substituting cerium-rich mischmetal with lanthanum on microstructure and mechanical properties of die-cast Mg–Al–RE alloys, *Materials and Design*, 30 (2009) 2372-2378.
- [37] Kaveh Meshinchi Asl, Alireza Tari, Farzad Khomamizadeh: The effect of different content of Al, RE and Si element on the microstructure, mechanical and creep properties of Mg–Al alloys, *Materials Science and Engineering A*, 523 (2009) 1–6.
- [38] Tomasz Rzychoń, Andrzej Kiełbus, Jan Cwajna, Jarosław Mizera: Microstructural stability and creep properties of die casting Mg–4Al–4RE magnesium alloy, *Materials Characterization*, 60 (2009) 1107-1113.

- [39] D. Amberger, P. Eisenlohr, M. Göken: Microstructural evolution during creep of Ca-containing AZ91, *Materials Science and Engineering A*, 510-511 (2009) 398-402.
- [40] B. Kondori, R. Mahmudi: Effect of Ca additions on the microstructure, thermal stability and mechanical properties of a cast AM60 magnesium alloy, *Materials Science and Engineering A*, 527 (2010) 2014-2021.
- [41] S.W. Xu, N. Matsumoto, K. Yamamoto, S. Kamado, T. Honma, Y. Kojima: High temperature tensile properties of as-cast Mg-Al-Ca alloys, *Materials Science and Engineering A*, 509 (2009) 105-110.
- [42] Yusuke Nakaura, Akira Watanabe, Koichi Ohori: Effects of Ca,Sr Additions on Properties of Mg-Al Based Alloys, *Materials Transactions*, 47, 4 (2006) 1031-1039.
- [43] 川畑博之, 西野直久, 相川 智広, 大竹和実, 弦間喜和: Mg-Al<sub>2</sub>Ca(Mg)擬二元系合金の耐熱性および铸造性に及ぼす合金組成の影響, *軽金属*, 60, 11 (2010) 596-601.
- [44] 藤井敏男, 山本元道, 篠崎賢二, 光藤和昭: その場観察法を用いた耐熱マグネシウム合金ダイカストの凝固割れ感受性評価, *軽金属*, 63, 1 (2013) 8-13.
- [45] Peter J. Blau, Matthew Walukas: Sliding friction and wear of magnesium alloy AZ91D produced by two different methods, *Tribology International*, 33, 8 (2000) 573-579.
- [46] 村田彰宏, 谷川洋平, 松岡敬, 坂口一彦, 渡辺博行, 向井敏司: AZ91合金のトライボロジー特性に及ぼす析出組織の影響, *材料*, 54, 1 (2005) 90-96.
- [47] Junko Umeda, Katsuyoshi Kondoh, Hisashi Imai: Friction and wear behavior of sintered magnesium composite reinforced with CNT-Mg<sub>2</sub>Si/MgO, *Materials Science and Engineering A*, 504 (2009) 157-162.
- [48] 加藤 一, 杜沢 達美, 高山 善匡: AZ31マグネシウム合金の摩耗に及ぼす荷重およ

び摩擦速度の影響, 軽金属, 40, 12 (1990) 891-895.

[49] 松岡敬, 坂口一彦, 向井敏司, 松山雅和, 吉岡亮: ZK60マグネシウム合金の摩擦・摩耗特性に及ぼす結晶粒径の影響, 材料, 51, 10 (2002) 1154-1159.

[50] 【特許】独立行政法人物質・材料研究機構 学校法人同志社, 耐摩耗性マグネシウム合金, 2008-240032.

[51] 長谷貴之, 川智明, 池尾直子, 向井敏司: 小型衝撃三点曲げ試験機の試作および Mg-6%Al-1%Zn-2%Ca合金の衝撃破壊特性評価, 軽金属, 66, 5 (2016) 258-265.

[52] 日本鉄鋼協会編: 第3版 鉄鋼便覧 基礎, 丸善 (1981).

## 第2章 実験方法

### 2.1 緒言

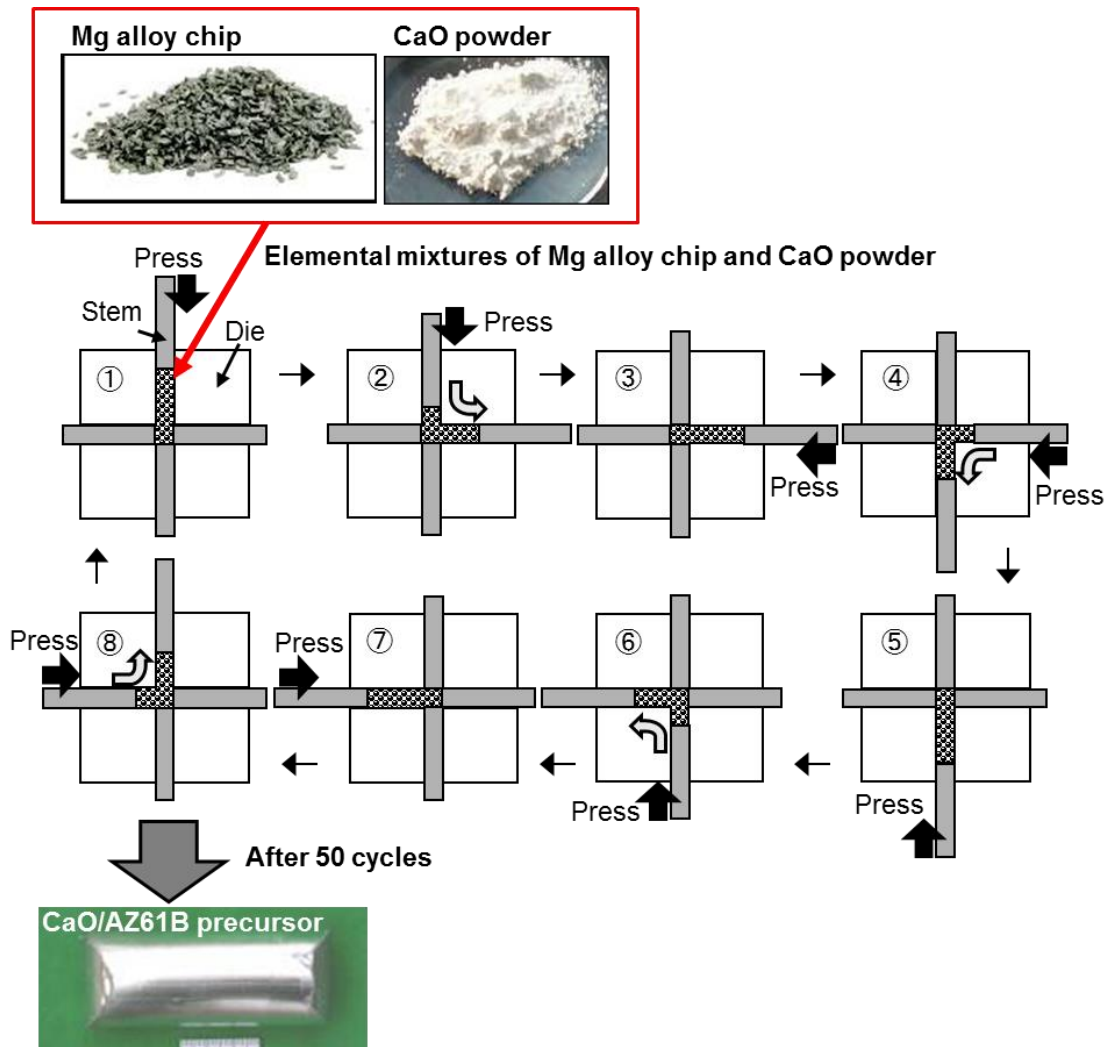
本研究では、熱的に安定で硬質な  $\text{Al}_2\text{Ca}$  粒子の微細分散により高温強度を向上させた耐熱性 Mg 合金の開発とその高温特性の評価を目的としている。ここでは、Mg-Al 系合金を対象に、 $\text{Al}_2\text{Ca}$  相の合成に資する CaO 粒子を添加し、焼結過程におけるその熱分解を利用して、固相合成により  $\text{Al}_2\text{Ca}$  を粒子状に析出させることを試みる。その際、微細な  $\text{Al}_2\text{Ca}$  粒子を均一に分散させるための CaO 粒子の添加方法および固相合成のための熱処理条件について検討するとともに、CaO 粒子と AZ61B 合金素地の高温における反応挙動を解析する。さらに、熱間成形固化した材料の高温硬さおよび高温摩耗特性を評価する。

そこで、本章ではまず、粉末冶金法を利用して Mg-Al 合金に CaO 粒子が分散する複合プリカーサの作製手法について説明する。第 3 章にて後述するように、固相合成により微細な  $\text{Al}_2\text{Ca}$  粒子を均一に分散させるためには、その前駆体となる複合プリカーサ中においても CaO 粒子を均一に分散させることが必要であり、その手法として本研究では Mg-Al 合金 AZ61B (Mg-6.4%Al-1.0%Zn-0.3%Mn/mass) に CaO 粒子を混合した後、バルクメカニカルアロイング法 (Equal Channel Angular Bulk Mechanical Alloying Method; 以下 ECABMA 法)[1]と称する強塑性加工プロセスを適用した。本手法の詳細については後ほど説明する。次に、得られたプリカーサ中における熱処理過程での CaO 粒子と AZ61B 合金素地の固相反応による  $\text{Al}_2\text{Ca}$  相の生成機構に関する調査・解析方法として、種々の熱処理方法および試料の分析手法について述べる。続いて、CaO 粒子添加 Mg 基複合プリカーサの焼結および  $\text{Al}_2\text{Ca}$  分散 Mg 合金の押出固化法とその特性評価方法について詳細に説明する。また、得られた複合材料の特性評価にあたり、材料中に含まれる複数の組織・組成因子がその特性に影響すると考えられることから、本研究ではそれらの各因子の影響を個々に分離して評価し、それらの結果を元に  $\text{Al}_2\text{Ca}$  分散 Mg 基複合押出材の強化因子について考察するというアプロ

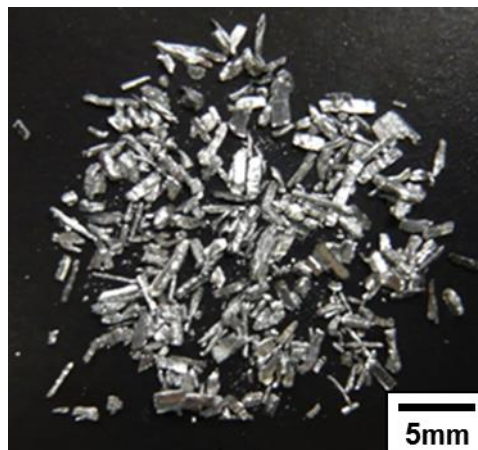
一チを採用する。そこで、各強化因子を分離して評価するための材料創製方法とその評価手法についても記述する。

### 2.2 ECABMA 法による Mg 基プリカーサの作製

前述したとおり、本研究では Mg 合金 AZ61B に CaO 粒子を均一に分散させる手法として、ECABMA 法を採用した(本加工はトピー工業(株)に委託)。Fig.2-1 に ECABMA 法の工程図を模式的に示す。出発原料粉末として Fig.2-2 に示すような長径 2.5mm 以下の AZ61B 溶製材切削チップを用いた。Table 2-1 にチップの化学成分を、Fig.2-3 に粒度分布をそれぞれ示す。粒度分布測定にはレーザ回折粒子径分布測定装置(株堀場製作所製 LA-950)を用いた。本研究で用いた Mg 合金チップの粒子径は平均値で 1384.4 $\mu$ m、最小値で 394.2 $\mu$ m であることから、取扱い上において発火や粉塵爆発などの問題は生じない原材料である。純度 98% 以上の塊状酸化カルシウムを粉砕して得られた CaO 粒子を Mg 合金チップに対して 0, 2.5, 5.0, 7.5, 10.0vol% 添加し、振動型粉末混合機(株セイワ技研 ロッキングミル RM-05S)にて両粉体を混合した後、Fig.2-1 に示す十字の金型に充填し、①圧入ピン(Stem)による押し固め→②直交押し崩しを行う。これを ECABMA 1 回とする。このプロセスを右方から下方(③→④)、続いて下方から左方(⑤→⑥)、左方から上方(⑦→⑧)へと繰り返し、原料に対して金型内で塑性加工を付与しながら一周させる。一周すると ECABMA 加工を 4 回実施したこととなり、これを 1 サイクルと称する。このプロセスを反復することによって、混合チップに強加工ひずみを導入して原料チップを微細に粉砕し、AZ61B チップと CaO 粒子を均質に混合するとともに、微細な  $\alpha$ -Mg 結晶粒を形成できる。最後に金型内で粉末を押し固めることにより、直径 35mm、長さ 80mm の圧粉体を得る。ECABMA 加工における加圧力は最大 60ton であり、加工回数は 201 回(50 サイクル)とした。また本加工は密閉大気中で常温にて行った。



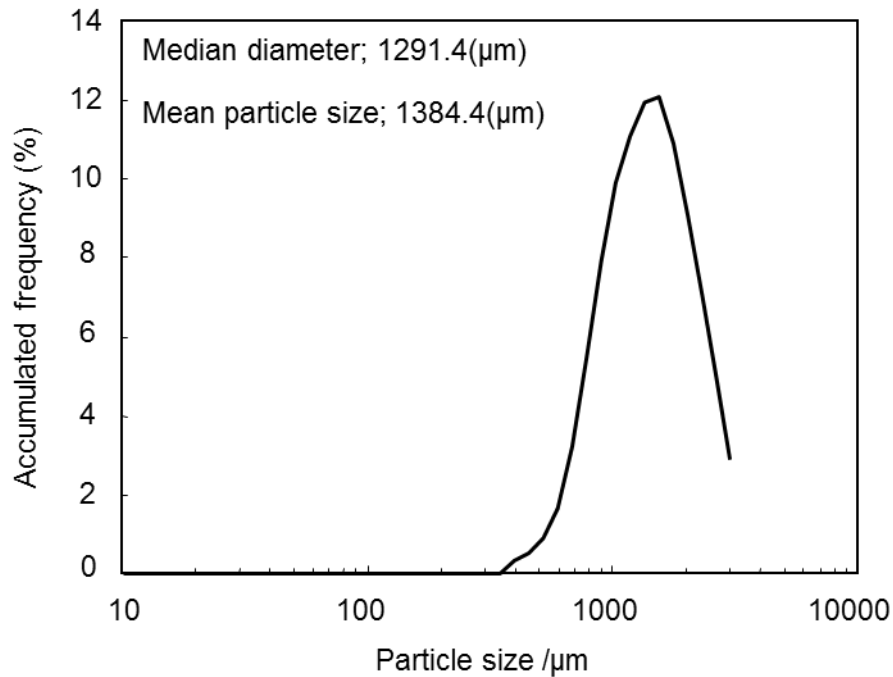
**Fig.2-1** Schematic illustration of ECABMA process to fabricate CaO/AZ61B precursor.



**Fig.2-2** Appearance of AZ61B alloy chips.

**Table 2-1** Chemical compositions of AZ61B chip (wt%).

Material	Al	Zn	Mn	Si	Fe	Cu	Ni	Be	Mg
AZ61B	6.41	1.02	0.28	0.02	0.004	0.002	0.0007	0.0008	Bal.



**Fig.2-3** Particle size distribution of AZ61B alloy chips.

### 2.3 熱処理によるCaOの熱分解挙動調査

Mg-Al 合金と CaO 粒子の高温における反応挙動を調査するために、ECABMA 加工により得られた Mg 基ブリカーサに熱処理を施した。熱処理にはマッフル炉、赤外線ゴールドイメージ炉(ULVAC 製 TPC-1000)もしくは管状炉(株アサヒ理化製作所 横型雰囲気管状炉 ARF-2-500)を用いて、アルゴン(Ar)雰囲気中にて行った。得られた試料表面に対して湿式機械研磨により鏡面仕上げを施した後、偏光顕微鏡(OLYMPUS 社製 BX-51P 型)、走査型電子顕微鏡(Field Emission - Scanning Electron Microscope(FE-SEM);(株)日本電子製 JSM-6500F)およびエネルギー分散型X線分析装置(Energy Dispersive X-ray



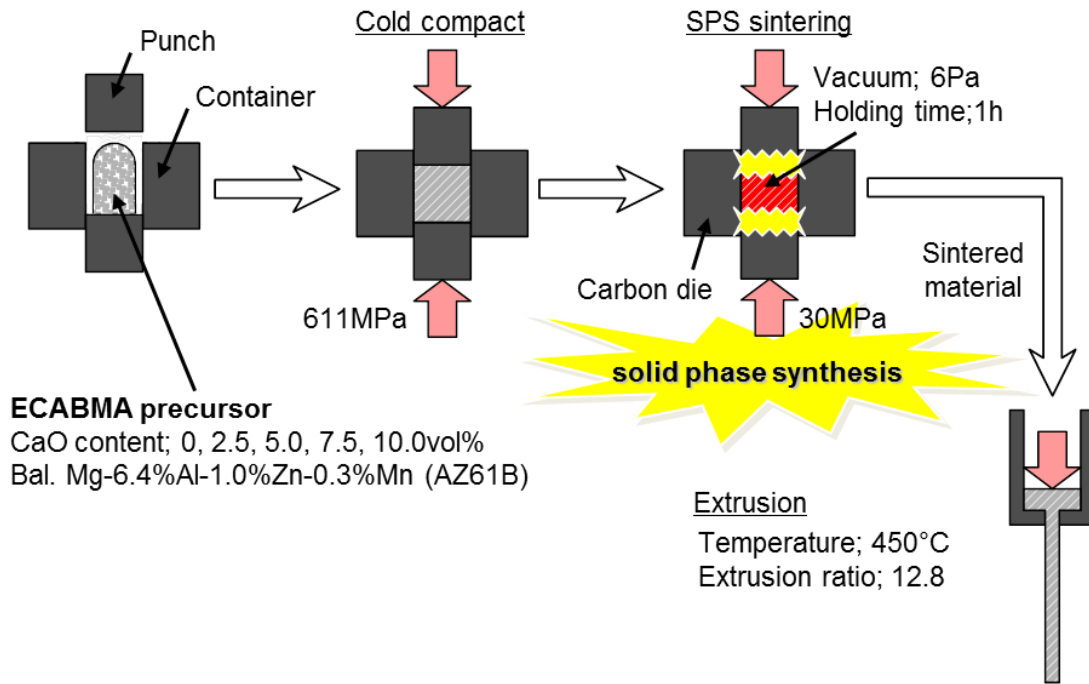
## 第 2 章 実験方法

Spectrometer(EDS);(株)日本電子製 EX-64175 JMU), 透過型電子顕微鏡(Transmission electron microscope;(株)日本電子製, JEM-2100F))およびエネルギー分散型X線分析装置(Energy Dispersive X-ray Spectrometer(EDS);(株)日本電子製 EX-37001)を用いて内部組織の観察と元素分析を行った。また X 線回折装置 (株)島津製作所製 島津 X 線回折装置 XRD-6100 型)を用いて生成化合物相の同定および  $\alpha$ -Mg 母相の結晶構造解析を行った。その際、管電圧を 40.0kV, 管電流を 30.0mA とし、任意の走査範囲(20~80 度)で走査ステップ 0.0100 度, 走査速度 2.00 度/min の連続スキャンモードにて測定した。ダイバージェンススリットとスキャタリングスリットはともに 1.00 度とし、レシービングスリットを 0.1500mm とした。上記の方法で同定できない化合物相は、電子プローブ X 線マイクロアナライザー(Electron Probe Micro Analyzer(EPMA);(株)日本電子製 JXA-8600 および JXA-8530F)による組成分析を行って同定を試みた。また、示差熱分析装置(Differential Thermal Analyzer(DTA));(株)島津製作所製 DTG-60)を用いて Mg 基プリカーサの熱的挙動を調査した。その際、昇温速度を 5°C/min とし、Ar ガス雰囲気中にて 700°C まで測定した。

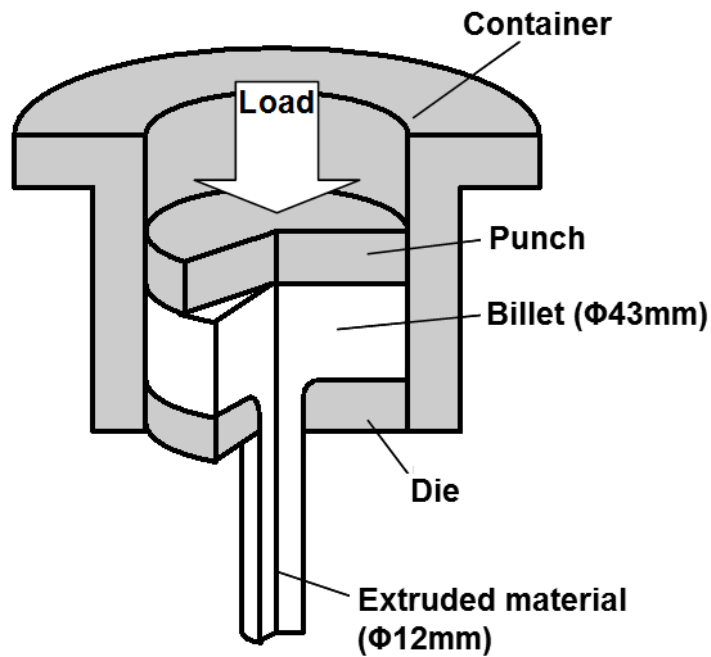
### 2.4 加工・熱処理による高温特性評価試料の作製

#### 2.4.1 CaO添加ECABMA材の熱間成形

Fig.2-4 に示すフローチャートに従って、2.2 節の ECABMA 加工により得られたプリカーサを熱間成形固化することで、直径 12mm の丸棒押出材を作製した。プリカーサは Fig.2-1 に示すとおり、両端が曲面をなしているため、2000kN 油圧駆動式熱間押出機(株)柴山機械製 SHP-200-450)を用いて常温にて再び圧粉し、直径 41mm の円柱状に成形した。圧縮速度を 0.3~0.5mm/sec とし、加圧力を 611MPa とした。得られた圧粉体に対して、CaO 粒子の固相分解による  $\text{Al}_2\text{Ca}$  の反応合成を実現すべく、放電プラズマ焼結装置 (Spark plasma sintering (SPS); シンテックス製 SPS-1030)を用いて真空加圧焼結を施した。その際、圧粉体を内径 42mm のカーボンコンテナに挿入し、上下方向からカーボンパンチを介して加圧を行った。加圧は真空チャンバー中で行い、内圧が 6Pa になるまで排気した後に実施した。所定の温度にて圧力 30MPa を付与した状態で 1h 保持し、直径 42mm の焼結体を得た。得られた焼結体に対して、赤外線ゴールドイメージ炉内での予備加熱処理を施した後、Fig.2-5 に模式的に示すように 2000kN 油圧駆動式熱間押出機を用いて直ちに押出加工(押出比  $r=12.8$ )を行い、直径 12mm の押出材を作製した。予備加熱処理は酸化抑制の観点から Ar ガス雰囲気にて行い、温度を 450°C、保持時間を 5min とした。また、押出速度を 0.3~0.5mm/sec、コンテナ・ダイス温度を 400°C とした。



**Fig.2-4** Schematic illustration in fabrication of extruded  $\text{Al}_2\text{Ca}/\text{AZ61B}$  composites by using CaO particles.



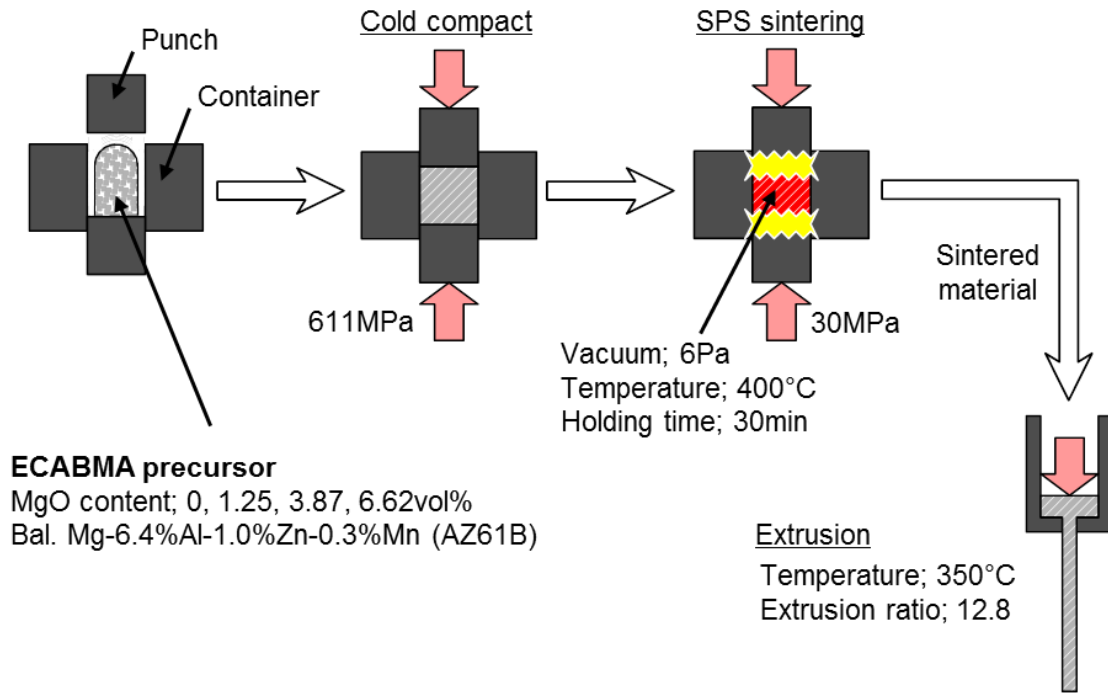
**Fig.2-5** Schematic illustration of experimental apparatus used in hot extrusion.

### 2.4.2 高温特性への影響因子の分離評価に係る材料作製

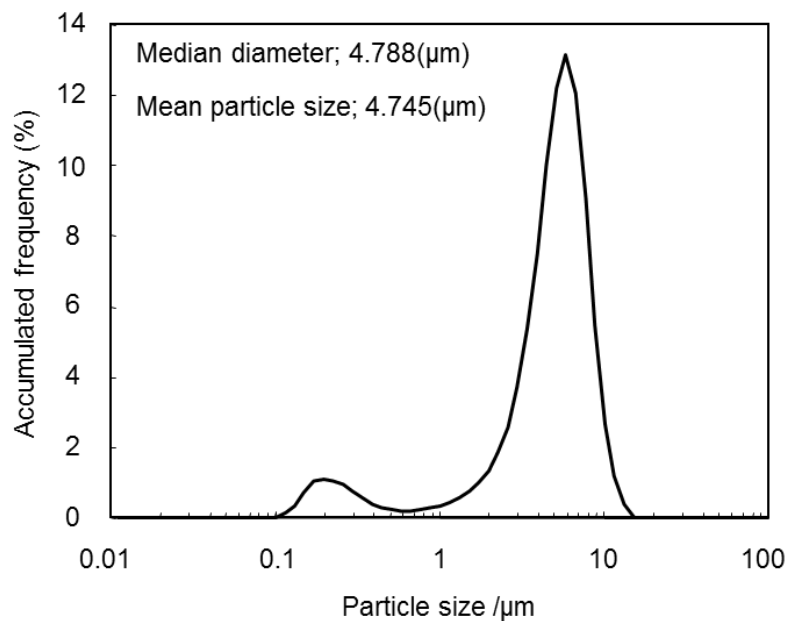
第1章で述べたとおり, Mg-Al 系合金に CaO 粒子を添加して熱間押出加工を施すと, CaO は熱分解し  $\text{Al}_2\text{Ca}$  金属間化合物が生成することを本研究において見出した. 同時に, CaO の熱分解によって解離した酸素原子が母合金の Mg 元素と反応することで MgO の生成も確認した. また, 母合金である AZ61B の  $\alpha$ -Mg 相には添加元素である Al と Zn が固溶している. これらの組織や組成に関する全ての材料因子が CaO 添加押出材の高温特性に寄与すると考えられる. そこで,  $\text{Al}_2\text{Ca}$  分散, MgO 分散, Al もしくは Zn の固溶といった各因子の影響を分離した材料を作製し, その特性評価を通じて CaO 添加 Mg-Al 系押出合金への強化作用を調査・解析した. 以下に, それぞれの材料の作製方法を述べる.

#### (1) MgO 分散

焼結過程で生成する MgO 粒子の分散の影響を評価すべく, Fig.2-6 のフローチャートに示すように, ECABMA 法により AZ61B 合金に MgO 粒子を添加して熱間固化成形した材料を用いた. 2.2 節と同様の方法にて AZ61B 合金チップに MgO 粒子(株)高純度化学研究所製(純度;99%)を添加し, ECABMA 法により Mg 合金素地中に MgO 粒子が微細分散するビレットを作製した. MgO 粒子の不純物含有量を Table 2-2 に, 粒度分布を Fig.2-7 にそれぞれ示す. MgO 添加量は 0, 1.25, 3.87, 6.62vol%とした. 次に2.4.1 節と同様の方法により圧粉, 焼結および熱間押出加工を施した. 焼結は 400°C にて 30min 行い, 押出加工時のビレット温度は 350°C とした. コンテナ・ダイス温度はビレット温度と同様とした.



**Fig.2-6** Schematic illustration in fabrication of extruded MgO/AZ61B composites.



**Fig.2-7** Particle size distribution of MgO particles used as additive elements.

**Table 2-2** Component analysis of MgO particles.

Impure substance	Ca	Mn	Si	Zn	Total
Measured value (wt%)	0.6	0.002	0.09	0.001	0.693

## (2) Al および Zn の固溶

$\alpha$ -Mg 母相中に固溶する Al および Zn の影響を評価するため、純 Mg, AM60B, AZ61B それぞれの鋳造材を準備した。AM60B および AZ61B の化学成分を Table 2-3 に示す。まず、純 Mg と AM60B の比較により Al の固溶による影響を解析する。AM60B および AZ61B は Mg と Al を主成分とする合金であるが、Zn 成分の有無により区別されており、両者の比較によって Zn の固溶に関する影響を調査する。また、両合金ともに鋳造組織や人工時効組織において  $\beta$  相 ( $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ ) が生成する[2]。よって、両者を共晶点 ( $437^\circ\text{C}$ ) 直下で溶体化処理することにより  $\beta$  相がすべて分解し、Al 原子が  $\alpha$ -Mg 相中に完全に固溶した均質な組織が得られる。そこで、マッフル炉(株デンケン製 KDG-70 型)にて上記3つの鋳造材に対して溶体化処理を施した。溶体化処理は Ar ガス雰囲気中で、 $410^\circ\text{C}$  にて 24h 保持した後、水冷処理を行った。

**Table 2-3** Chemical compositions of AM60B and AZ61B cast ingot (wt%).

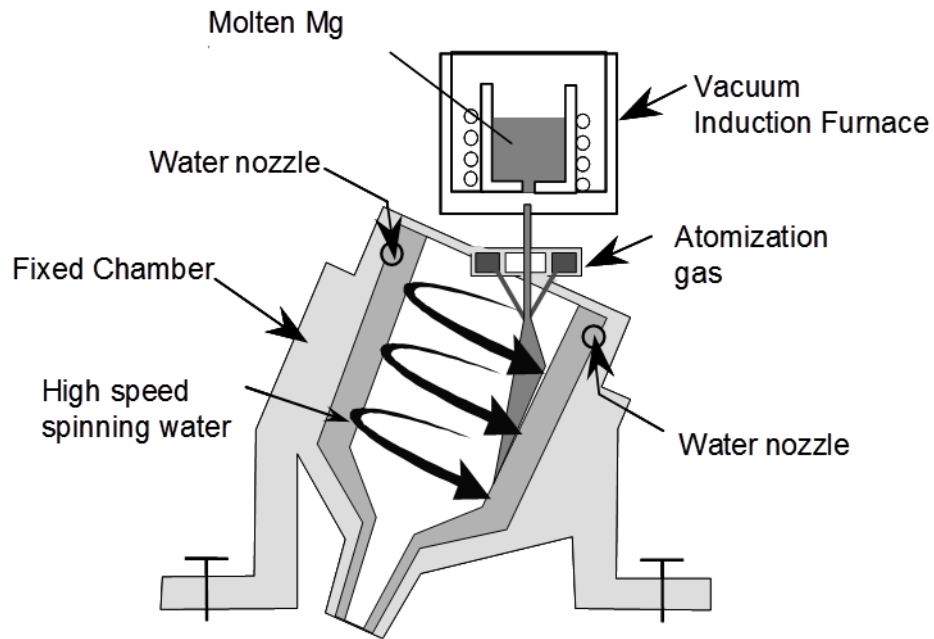
Material	Al	Zn	Mn	Si	Fe	Cu	Ni	Be	Mg
AZ61B	6.41	1.02	0.28	0.02	0.004	0.002	0.0007	0.0008	Bal.
AM60B	5.8	-	0.27	0.01	0.001	0.001	0.0003	0.0006	Bal.

(3)  $\text{Al}_2\text{Ca}$  分散

$\text{Al}_2\text{Ca}$  分散の影響の評価には、EPSON ATMIX(株)製水アトマイズ法 (Spinning water atomization process, SWAP)[3]によって作製した Mg 合金粉末の熱間成形固化材を用いた。SWAP 法の装置概略図を Fig.2-8 に示す。SWAP 法のための装置は真空溶解部、高圧ガス噴射による溶湯分断部、円筒容器高速回転水流部および粉末回収部から構成されている。セラミックス製坩堝内に Mg 合金インゴットを投入して  $700^\circ\text{C}$  で溶解し、溶湯内をステンレスバ

## 第2章 実験方法

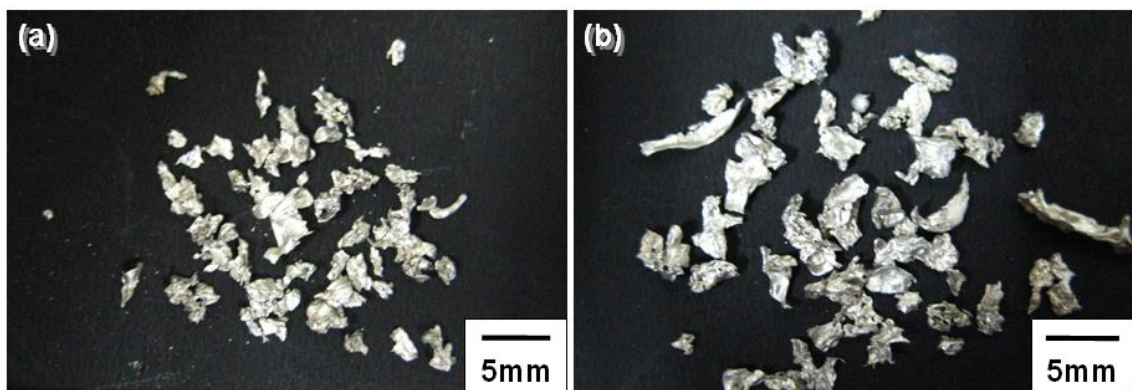
一で攪拌後、水アトマイズ法を用いて粉末化することにより Mg 合金粉末が得られる。ここでは、合金成分としては AMX602 (Mg-6%Al-0%Mn-2%Ca) および AZ31B (Mg-3%Al-1%Zn-0%Mn)を使用した。それぞれの SWAP 粉末の化学組成を Table 2-4 に示す。SWAP 法は Mg 合金溶湯を高い急冷度で凝固させて粉末を作製することから、合金元素の多くが  $\alpha$ -Mg 母相中に過飽和に固溶する。AMX602 は Al および Ca を添加元素として含み、平衡状態において  $\text{Al}_2\text{Ca}$  を形成するため、Al および Ca が過飽和に固溶した SWAP 粉末を高温で保持することで  $\text{Al}_2\text{Ca}$  が粒子状に析出して分散する[4]。また、Table 2-4 より、すべての Ca 元素が  $\text{Al}_2\text{Ca}$  として析出すると仮定すると、約 3.6wt% の Al が  $\text{Al}_2\text{Ca}$  の生成には寄与せず、 $\alpha$ -Mg 相中に固溶することになる。一方、AZ31B は、鑄造組織においても含有 Al 元素の大半が  $\alpha$ -Mg に固溶し、その固溶量は約 3wt% となる。そこで、この両者の比較により  $\text{Al}_2\text{Ca}$  粒子分散の影響を評価する。なお、AZ31B には公称組成で 1%Zn が固溶しているが、Zn の固溶の影響については前項で説明した AM60B と AZ61B 溶体化処理材の比較により検討する。次に、作製した SWAP 粉末の外観写真および粒度分布測定結果を Fig.2-9 および Fig.2-10 に示す。粉末粒径は 0.5~3mm であり、粉塵爆発を引き起こす可能性も小さく、安全面において取り扱いに問題のない粗粒粉末である。得られた SWAP 粉末の熱間成形固化過程のフローチャートを Fig.2-11 に示す。2.4.1 節と同様の方法にて圧粉、焼結および熱間押出加工を施した。焼結時間は 30min とした。事前の予備実験結果を元に、AMX602 の焼結温度は  $\text{Al}_2\text{Ca}$  分散状態が 2.4.1 節の CaO 分散材と類似するように 500°C とした。また両者の結晶粒径がおおよそ同等となるように、AMX602 の押出加工前の試料の加熱温度を 300°C とし、また AZ31B では焼結温度を 400°C、押出加工前のビレットの加熱温度を 350°C とした。押出時のコンテナ・ダイス温度はビレット温度と同様とした。



**Fig.2-8** Schematic illustration of Spinning Water Atomization Process (SWAP) [3].

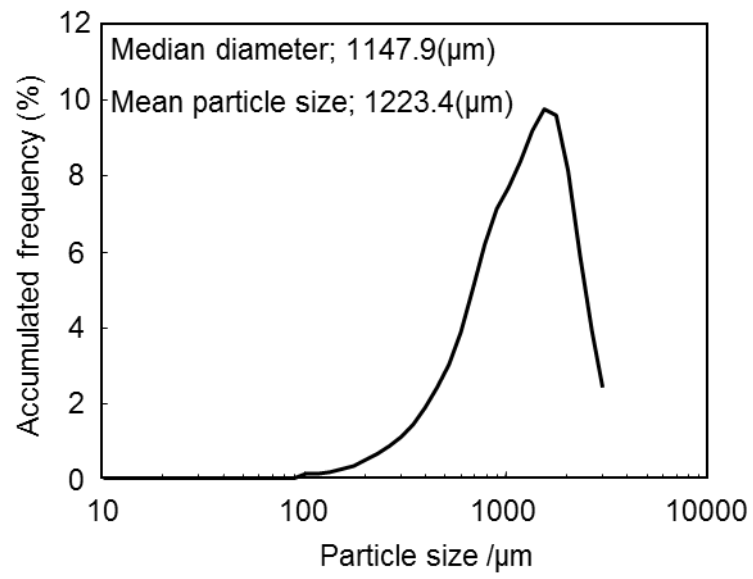
**Table 2-4** Chemical compositions of SWAP powder (wt%).

Material	Al	Zn	Mn	Si	Cu	Ni	Fe	Ca	Mg
AMX602	5.96	0.026	0.25	0.027	0.002	0.001	0.001	1.72	Bal.
AZ31B	3.05	0.82	0.4	0.02	0.003	0.0006	0.0023	-	Bal.

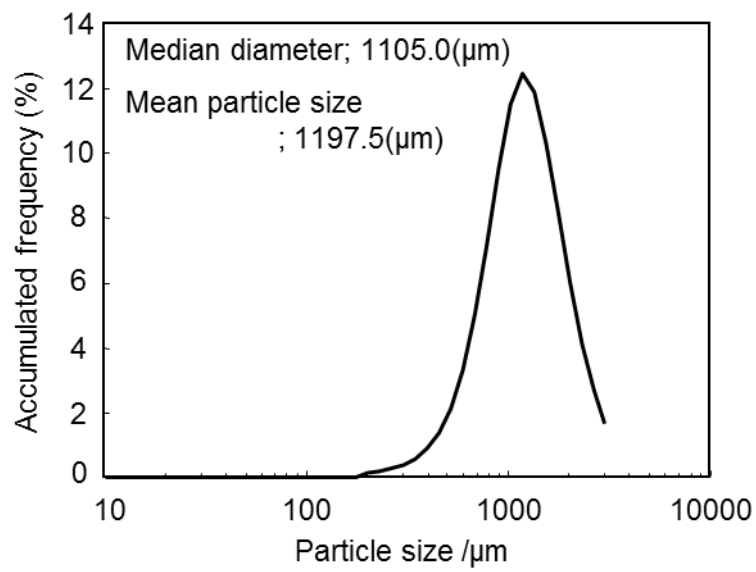


**Fig.2-9** Appearance of SWAP Mg powders; AMX602 (a) and AZ31B (b).





(a) AMX602



(b) AZ31B

**Fig.2-10** Particle size distribution of SWAP Mg powders; AMX602 (a) and AZ31B (b).

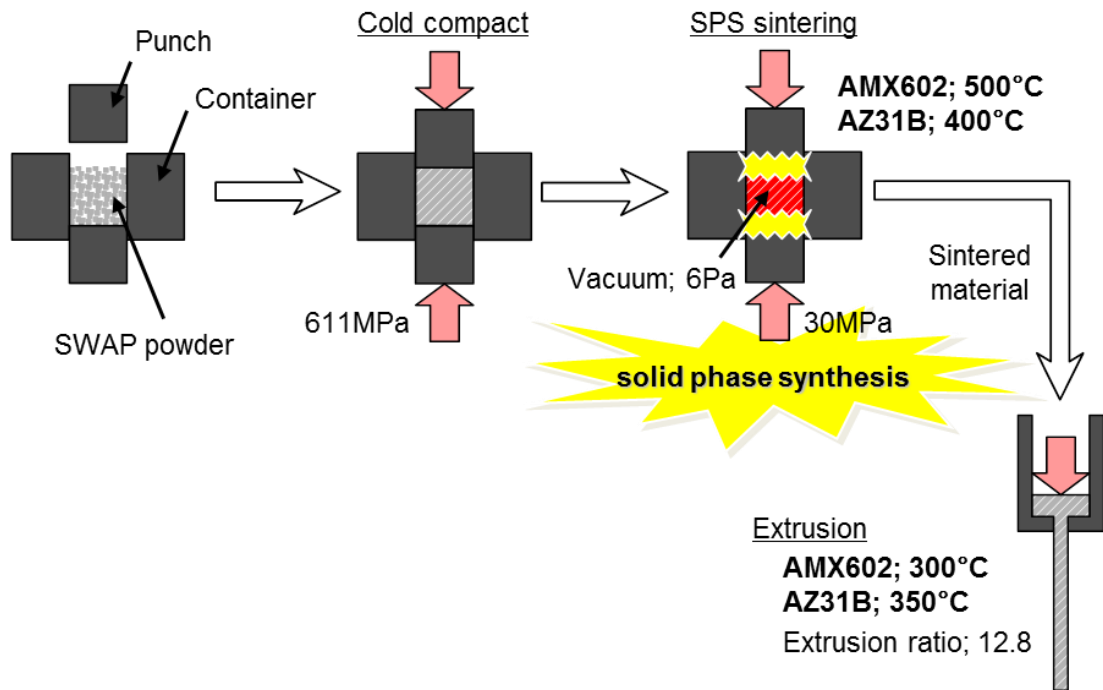


Fig.2-11 Schematic illustration in fabrication of extruded Mg alloys by using SWAP powders.

## 2.5 作製試料の評価方法

前節で作製した試料について、偏光顕微鏡およびSEM-EDSによる組織観察、XRDによる組織構造解析、圧縮試験による常温力学特性調査、高温環境下におけるマイクロビッカース硬度試験および摩擦・摩耗試験を行った。以下にそれぞれの詳細な評価方法を記す。

### (1) 組織観察

湿式機械研磨により鏡面仕上げを施した試料を偏光顕微鏡により観察し、SEM-EDSにより微小領域の観察および元素分析を行った。また、同試料を腐食液(ピクリン酸;1g, エタノール;33ml, 酢酸;2.5ml, 蒸留水;5ml)によりエッチング処理した後、同様に観察および元素分析を行った。

## (2) 常温圧縮試験

圧縮試験片はFig.2-12に示すように、直径6mm、長さ15mmの円柱状試験片を各試料から2本ずつ作製した。押出材に関しては押出方向に沿って作製した。試験にはオートグラフ（株）島津製作所製 AG-X 50kN）を用い、ひずみ速度を $5.0 \times 10^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ とした。試験片の全長方向に対して圧縮荷重を付与する際、試験片が破断するまでのストローク変化をビデオカメラ式非接触伸び計（株）島津製作所製 DVE-101）を用いて測定し、破断に至るまでの全ひずみを算出した。

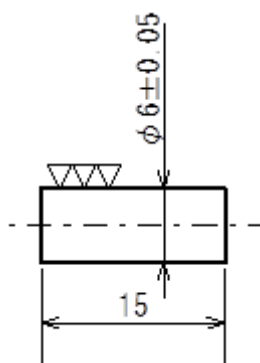


Fig.2-12 Geometry of compress test specimen (in mm).

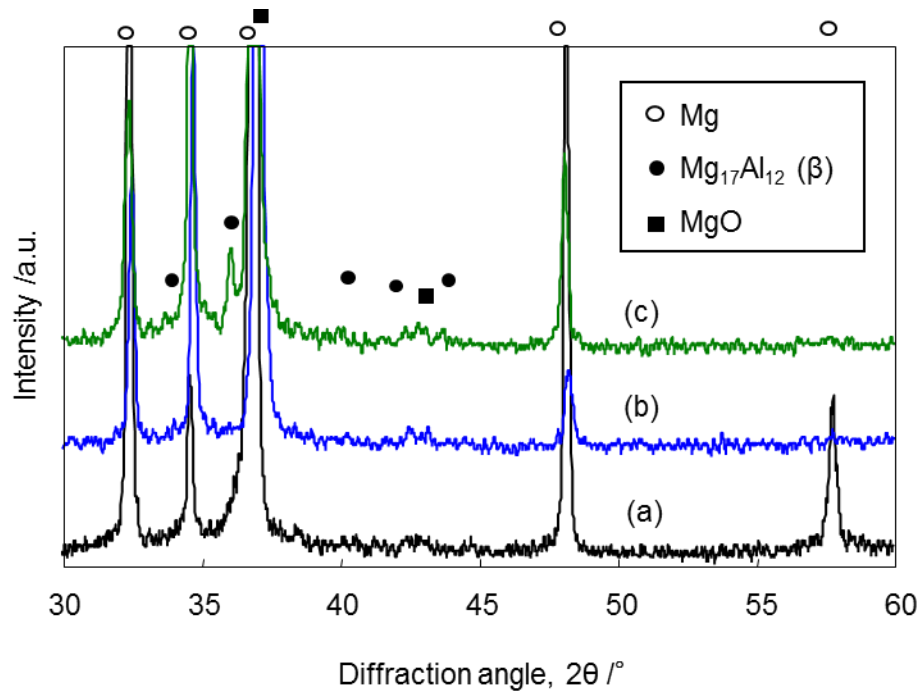
## (3) 高温硬さ試験

高温力学特性の評価は、前節で作製した試料に対して、各試験温度で100hの事前熱処理を施した後に実施した。本Mg合金の実用化を考えた場合、長時間の使用により結晶粒の粗大化による素地の軟化や、時効硬化などが起こることが考えられるため、長時間の熱処理後の特性評価が必要である。熱処理には開閉型環状炉（株）アサヒ理化製作所製 SARF-100K）およびマッフル炉を用い、Arガスを高純度で流すことにより熱処理中の試料の酸化を防止した。なお、2.4.2節でAlおよびZnの固溶の影響を評価するために作製した溶体化処理材に関しては、事前熱処理中に人工時効が進行し、β相が析出する恐れがある。AM60BIについて、溶体化処理材(a)と、溶体化処理材を後述する高温硬さステージ上で200°Cにて30min保持

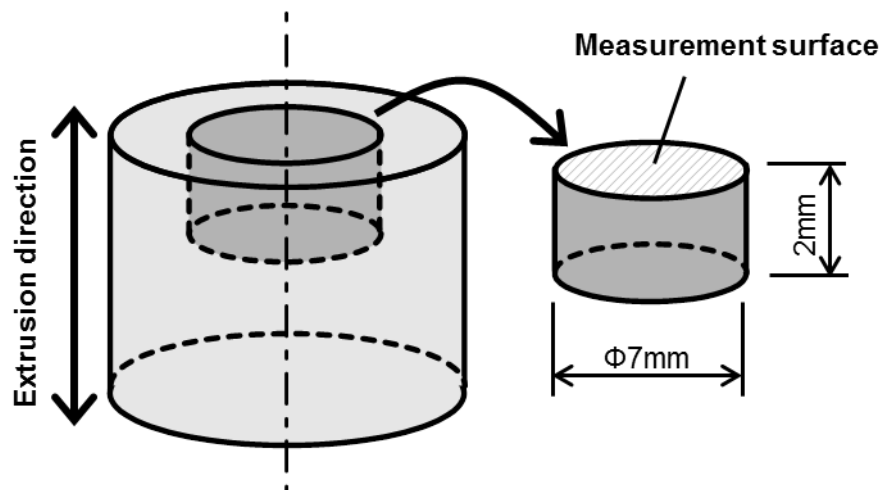
## 第2章 実験方法

した試料(b), およびマッフル炉にて200°Cで24h熱処理した後に空冷した試料(c)のXRD結果をFig.2-13に示す。(a)の溶体化処理材は $\alpha$ -Mg単相から構成されており,  $\beta$ 相のピークは確認できないことから, ほぼすべてのAl元素が $\alpha$ -Mg母相中に過飽和に固溶していると考えられる。それに対して, (c)に示す200°Cでの24h熱処理材には $\beta$ 相が存在しており, 同温度で時効析出が進行している。これは $\beta$ 相によって時効硬化が生じ, 材料特性が変化する可能性を示唆している。そこで, 本実験ではAlおよびZnの固溶の影響のみを評価するため, 溶体化処理材のみ事前熱処理を行わずに試験を行うこととした。なお, 高温試験の実施中にも時効析出が進行する可能性はあるが, Fig.2-13(b)に示した200°C30min保持材には $\beta$ 相のピークは確認されないことから, その影響は小さく, 無視できるものとする。なお, これらの試料は, 溶体化処理の段階で十分に結晶粒が粗大化するため, 事前熱処理を施さずとも高温試験中の母相の軟化は起こらないと考えられる。得られた事前熱処理材および溶体化処理材から直径7mm, 厚さ2mmのタブレット状の試験片を採取して高温硬度試験片とした。試験面は湿式機械研磨により鏡面仕上げを施した。押出材に関してはFig.2-14に示すように, 押出材の中心軸と同軸となるように採取し, 押出方向に垂直な面を試験面とした。高温硬さ試験には, Fig.2-15に示す加熱ステージを自作し, ビッカース硬度試験機(株)島津製作所製 HMV-2T)に対してFig.2-16のように計測基板上に取り付けて使用した。加熱ステージは高温用面状ヒーター(株)河合電器製作所製 ET-600)を純Cu製ステージ下部に設置し, ステージ上に試験片を乗せた状態でステージごと加熱を行った。試験温度は常温, 100°C, 150°C, 200°Cとし, 昇温後5min保持した後に試験を開始した。温度制御は温度測定用の熱電対(K-type:アルメル-クロメル)を高温ステージ側面の穴に挿入することで行い, 予め熱電対温度と試料表面温度の関係を調査して, 試料表面温度が試験温度と一致するように制御した。100°C, 150°C, 200°Cまでの昇温時間はそれぞれおよそ40sec, 80sec, 130secである。試験は大気雰囲気中で行い, ダイヤモンド圧子により押付加重980.7mNにて15sec付与した後, 圧子痕サイズ

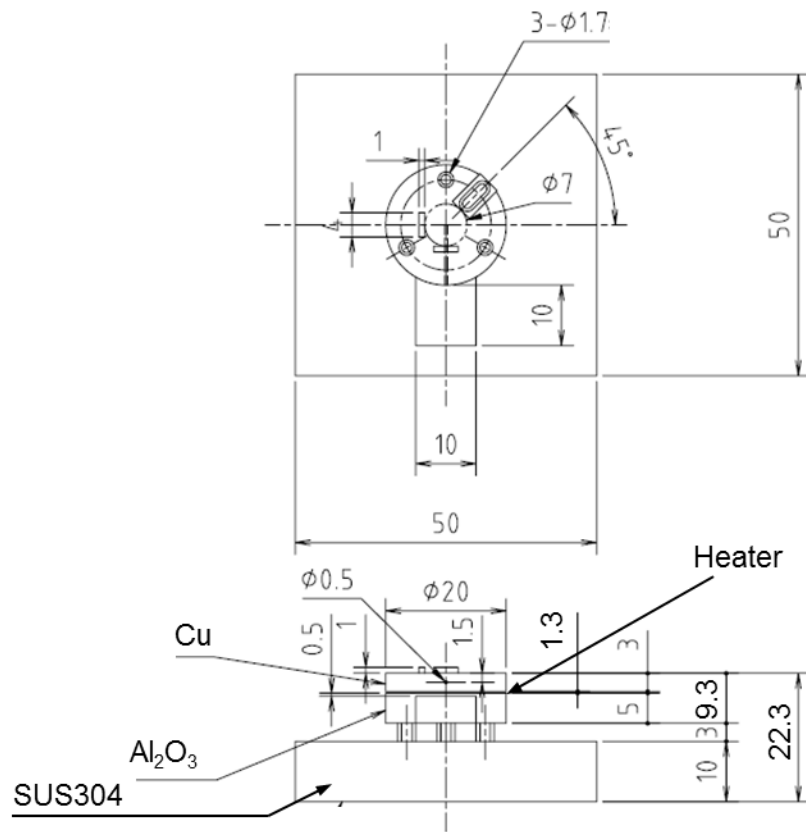
を測定して硬さを求めた。試験片表面における明らかな欠陥部を除く任意の場所について20点測定し、その平均値を代表硬さとした。



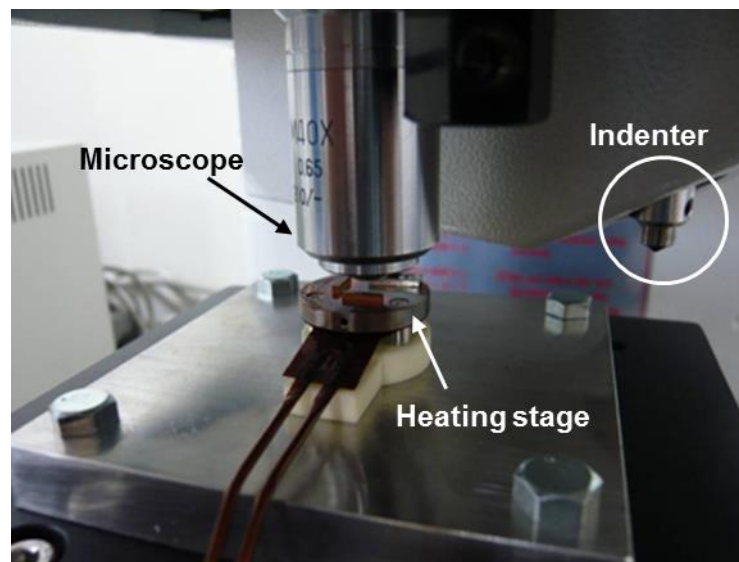
**Fig.2-13** XRD patterns of annealed AM60B alloy specimens; solution treatment (a), 200°C for 30 min (b) and 200°C for 24 h (c).



**Fig.2-14** Schematic illustration in preparation of hardness test specimen from extruded materials.



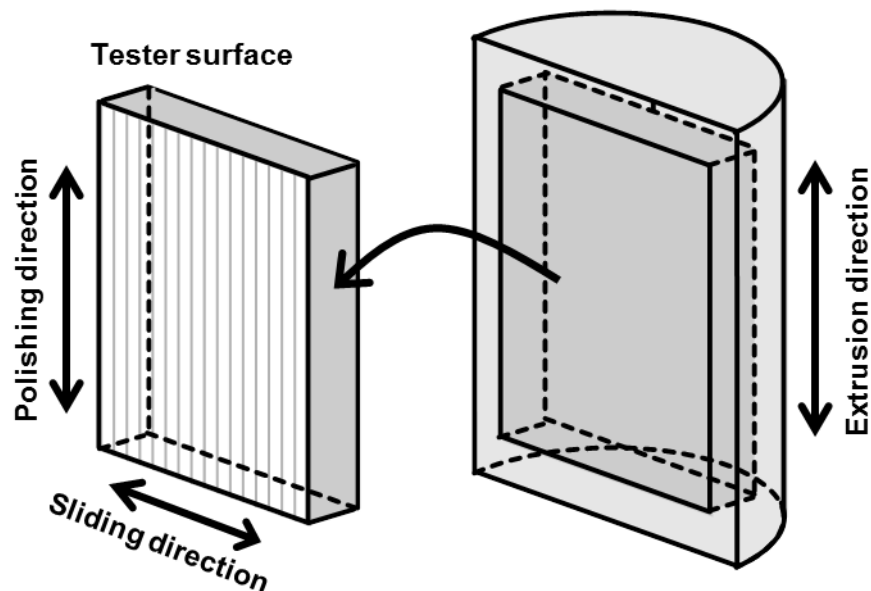
**Fig.2-15** Geometry of heating stage used in hardness test at elevated temperature.



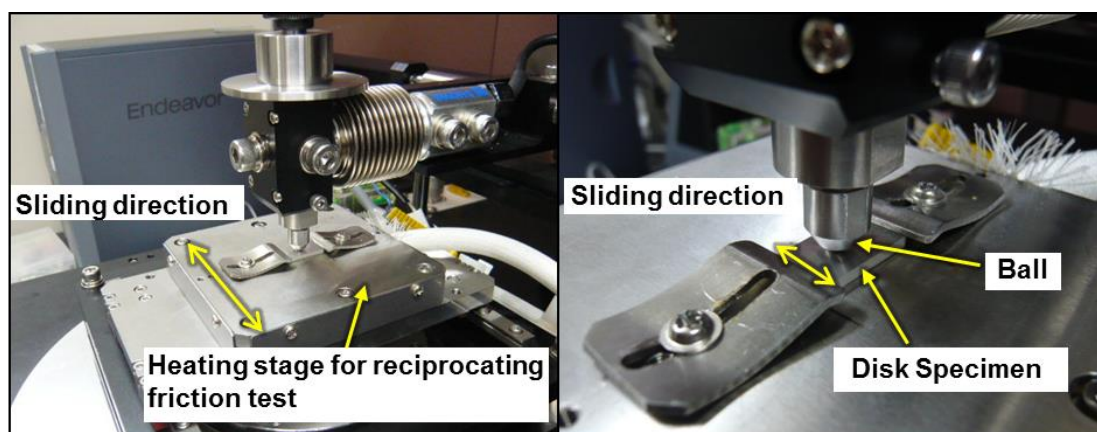
**Fig.2-16** Appearance of heating stage equipped with hardness tester.

### (4) 高温摩擦・摩耗試験

高温摩擦・摩耗試験片も硬度試験片と同様に事前熱処理を施した材料より採取し、長径20mm、短径11mm、厚さ2mmの板状試験片に加工した。押出材に関してはFig.2-17のように、長辺が押出方向に沿うように採取し、押出材の中心側を試験面とした。試験面は耐水研磨紙#4000番を用い、押出方向に沿って湿式機械研磨を施した。高温摩擦・摩耗試験にはFig.2-18に示す摩擦磨耗試験機(RHESCA社製 FPR-2100型摩擦摩耗試験機)を用い、大気中にてBall-on-disk方式による乾式試験を行った。disk側には作製したMg合金試験片を、ball側には直径4.76mmのSUS304鋼製真球(常温硬さHV197)をそれぞれ用いた。ball側(上部)から負荷する荷重を0.98Nとし、幅8mm、往復速度60cpmの直線往復モード下にて試験を行った。Fig.2-17に示すように、摺動方向は研磨方向に垂直とした。試験過程において、SUS304球へ負荷される摩擦力を測定するとともに、SEM-EDSにより試験後の摩耗痕観察および摩耗粉の元素分析を行った。試験温度は常温、100°C、150°Cおよび180°Cとし、昇温5min保持後に試験を開始した。



**Fig.2-17** Schematic illustration in preparation of friction wear test specimen from extruded materials.



**Fig.2-18** Appearance of dry friction tester used in reciprocating friction test.



### 参考文献

- [1] 榎並啓太郎, 藤田行俊, 本江克次, 大原正樹, 五十嵐貴教, 近藤勝義: バルクメカニカルアロイング法によるマグネシウム複合材料の開発, 粉体および粉末冶金, 55, 4 (2008) 244-249.
- [2] 吉岡亮, 松岡敬, 坂口一彦, 向井敏司, 村田彰宏: 溶体化処理および人工時効を施したMg-Al-Zn系合金の摩擦・摩耗特性, 材料, 52, 6 (2003) 702-708.
- [3] M. Kawakami, K. Kondoh, H. Imai, I. Otsuka, H. Izaki: Characteristics of hot extruded A7075 aluminum alloy made of rapidly solidified powder via SWAP, Smart Processing Technology, 2 (2008) 251-254.
- [4] Katsuyoshi Kondoh, EL-Sayed Ayman Hamada, Hisashi Imai, Junko Umeda, Tyrone Jones: Microstructures and mechanical responses of powder metallurgy non-combustive magnesium extruded alloy by rapid solidification process in mass production, Materials & Design, 31 (2010) 1540-1546.

## 第 2 章 実験方法

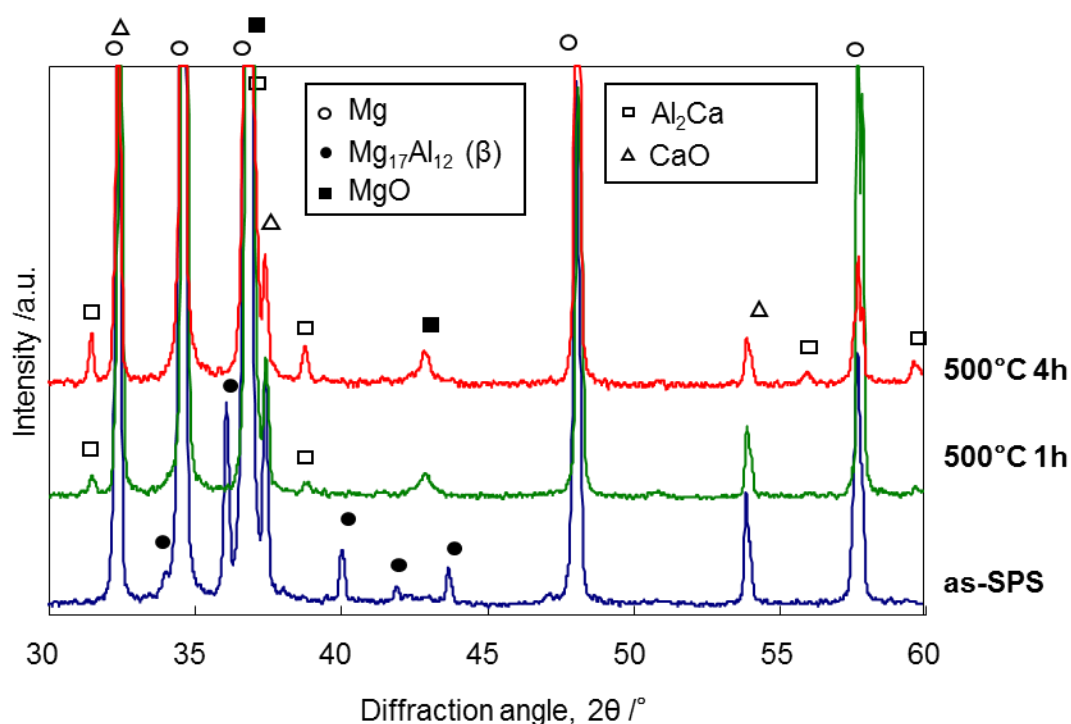
## 第3章 CaOを添加したMg-Al合金におけるAl-Ca系化合物の 固相合成挙動に係る熱力学的解析

### 3.1 緒言

本研究では、安価で耐熱性に優れたマグネシウム(Mg)合金の開発を目指して、結晶粒界への微細粒子の分散によるピンニング効果の発現によって高温強度を向上させるべく、硬質な $\text{Al}_2\text{Ca}$ 金属間化合物が微細粒子として均一に分散したMg基複合材料の創製を目的としている。その際、金属材料中に金属間化合物を粒子状に分散させるには固相温度域での化合物合成が有効な手段であることを踏まえ、粉末冶金法を用いてMg合金AZ61Bに対して安価で入手が容易な酸化カルシウム( $\text{CaO}$ )粒子を添加し、その熱分解を利用して固相合成により微細な $\text{Al}_2\text{Ca}$ 粒子を均一に析出させることを試みる。しかしながら、第1章で述べたように、 $\text{CaO}$ は金属酸化物の中で最も熱力学的に安定な酸化物であり、MgやAlによっても還元分解されないことから、通常、Mg合金中に $\text{CaO}$ が存在しても熱分解されることは考えにくく、 $\text{CaO}$ の還元分解を前提としたMg合金への添加に関する既往研究報告はほとんど存在しない。そこで本章では、まず、AZ61B合金中に添加した $\text{CaO}$ 粒子の熱分解を利用して、 $\text{Al}_2\text{Ca}$ 金属間化合物を固相合成可能であることを報告する。次に、材料中に $\text{CaO}$ 粒子を均一に分散させることで、固相合成される $\text{Al}_2\text{Ca}$ 相も微細粒子として均一に分散可能であることを実験的に検証する。さらに、 $\text{CaO}$ 添加量によって $\text{Al}_2\text{Ca}$ 合成の反応性が異なることが本研究により明らかになったため、 $\text{CaO}$ 添加量の異なるAZ61B合金プリカーサに種々の熱処理を施すことで、生成する $\text{Al}_2\text{Ca}$ 粒子の分散状態と $\text{CaO}$ 粒子の反応挙動を調査する。最後に、反応前後の標準自由エネルギー変化を計算することにより、熱力学的観点から上述した反応の進行原理について考察を行う。その際、作製したプリカーサの $\alpha$ -Mg母相は固溶体を形成していることを考慮して、正則溶体近似の仮定のもとで固溶体の自由エネルギーについても計算を行い、同様に反応前後の標準自由エネルギー変化から反応の進行原理を明らかにする。

### 3.2 AZ61B合金中におけるAl-Ca系化合物合成の実験的解析

本研究において採用した ECABMA 加工による複合プリカーサの組織調査に先立って、まず、AZ61B 合金中に添加した CaO 粒子の熱分解反応により、目的とする  $\text{Al}_2\text{Ca}$  金属間化合物の固相合成に係る可能性を明らかにする。AZ61B 合金チップに CaO 粒子を 10.0vol% 添加してボールミル混合機を用いて機械的に混合処理を行った後、SPSにて固相焼結を施した試料(SPS 体)を作製した。ここでは、ボールミルの回転速度を 60rpm、回転時間を 3h とした。SPS は温度 300°C にて圧力 30MPa を負荷しながら 30min 保持し、合金チップ間の冶金的結合を強化した試料を作製した。得られた SPS 体に対して、Ar ガス雰囲気中で 500°C にて 1h および 4h の熱処理を施した。それぞれの XRD 結果を Fig.3-1 に示す。熱処理前 (as-SPS) には  $\alpha$ -Mg と CaO に加えて、AZ61B 母合金中に存在する  $\beta$  相 ( $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ ) の回折ピークが確認される。 $\text{Al}_2\text{Ca}$  の生成は確認されないことから、300°C での SPS 焼結過程において CaO 粒子の熱分解反応は進行していない。次に、500°C にて 1h の熱処理を施すと、 $2\theta=31.5^\circ$  付

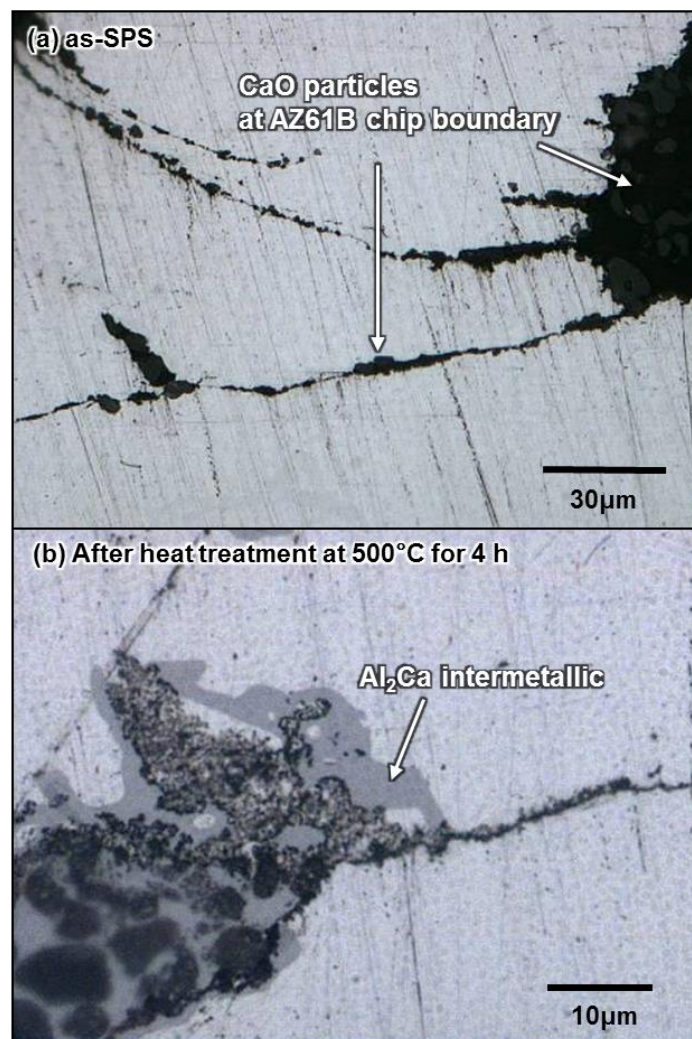


**Fig.3-1** XRD patterns of AZ61B SPS billets with 10.0vol% CaO particles in as-SPS state and after heat treatment at 500°C.

### 第3章 CaO を添加した Mg-Al 合金における Al-Ca 系化合物の固相合成挙動に係る熱力学的解析

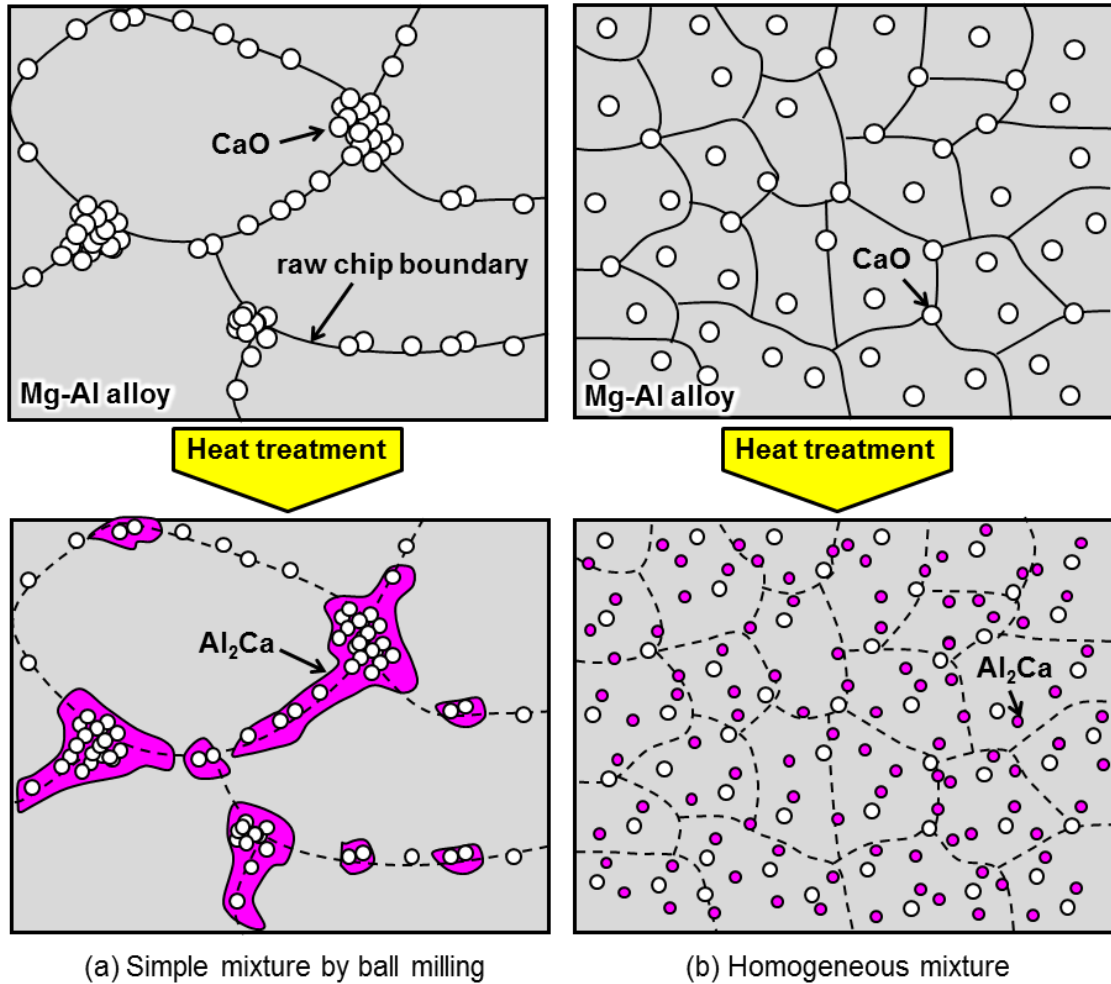
近に  $\text{Al}_2\text{Ca}$  金属間化合物のピークが検出される。熱処理時間が 4h になると同ピークはさらに顕著に検出され、熱処理時間の増大により  $\text{Al}_2\text{Ca}$  の生成反応が進行することが確認できる。一方、熱処理後には  $\text{MgO}$  のピークも検出されている。これは熱処理過程での雰囲気からの酸化反応によるものではなく、 $\text{CaO}$  粒子の熱分解に伴い解離した酸素原子による  $\alpha\text{-Mg}$  の酸化現象であると考えており、その生成機構の詳細については後述する。次に、SPS 体の偏光顕微鏡観察結果を Fig.3-2 に示す。(a)に示すように AZ61B チップの旧粉末粒界が明確に確認でき、 $\text{CaO}$  粒子はその界面に存在する。また熱処理を施すと、(b)に見るように旧粉末粒界に存在する  $\text{CaO}$  粒子近傍において粗大な  $\text{Al}_2\text{Ca}$  金属間化合物の生成が観察される。以上の結果より、AZ61B 合金チップに  $\text{CaO}$  粒子を添加して熱処理を施すことで、 $\text{CaO}$  粒子の熱分解反応が進行し、 $\text{Al}_2\text{Ca}$  金属間化合物が固相合成されることが確認された。しかしながら、その分散形態は旧粉末粒界近傍に限定されており、本研究において目的としている  $\text{Al}_2\text{Ca}$  粒子の均一な分散組織を得ることはできなかった。粗大な  $\text{Al}_2\text{Ca}$  相が旧粉末粒界近傍に生成する要因としては、まず、 $\text{Al}_2\text{Ca}$  の生成反応の起点となる  $\text{CaO}$  粒子が旧粉末粒界近傍にのみ存在していることが挙げられる。前章で説明したように、原材料である AZ61B 粉末は長径 2.5mm 以下の粗大な切削チップである。そのため、 $\text{CaO}$  粒子がその旧粉末粒界近傍にのみ存在する場合、旧粉末内部まで Ca 元素が供給されないため旧粉末粒界との間で Ca 組成の偏りが生じる。その結果、Fig.3-3(a)に模式的に示すように、 $\text{Al}_2\text{Ca}$  相は旧粉末粒界近傍にしか析出しない。一方、 $\text{CaO}$  粒子が凝集体を形成することも  $\text{Al}_2\text{Ca}$  相の粗大化の要因である。 $\text{CaO}$  粒子の SEM 観察結果を Fig.3-4 に示す。同図(a)によると、 $\text{CaO}$  の一次粒子は直径  $2\mu\text{m}$  以下の微細な粒子が大半を占めている。一方、同図(b)によると、 $\text{CaO}$  粒子は直径  $20\mu\text{m}$  程度の二次粒子を形成している。これは  $\text{CaO}$  が大気中の水分を吸収することに伴い凝集することに起因するものである。こうした二次粒子は上記のボールミル混合機による単純な混合処理では解消されず、Fig.3-2(a)に示したように SPS 焼結過程で旧粉末粒界近傍

に残留する。その結果, Fig.3-3(a)に示すように, この二次粒子近傍では CaO の分布密度が特に高くなるため熱処理過程で大量の Ca 元素が供給され,  $\text{Al}_2\text{Ca}$  相が粗大な化合物として析出すると考えられる。以上の考察を踏まえて, 粗大な  $\text{Al}_2\text{Ca}$  相の析出を抑制する観点から, CaO の凝集による二次粒子を粉砕するとともに, CaO 粒子が材料中に均一かつ微細に分散する Fig.3-3(b)のような組織を形成することが効果的であると考えられる。このような組織の材料に対して熱処理を施すと, Ca 元素は材料中に均一に供給されて偏析が抑制される結果, 材料全体において微細な  $\text{Al}_2\text{Ca}$  粒子が均一に分散することが期待できる。

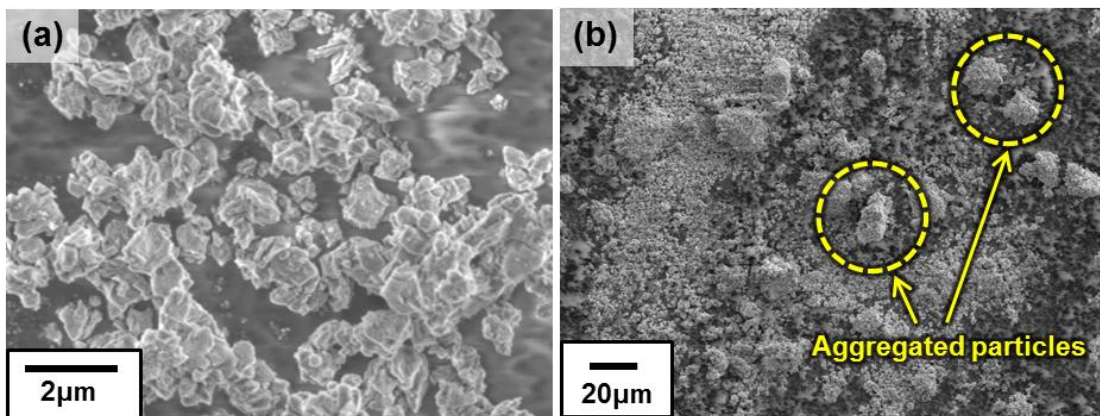


**Fig.3-2** Optical microscope observation on AZ61B SPS billets with 10.0vol% CaO particles in as-SPS state and after heat treatment at 500°C for 4 h.

第3章 CaO を添加した Mg-Al 合金における  
Al-Ca 系化合物の固相合成挙動に係る熱力学的解析



**Fig.3-3** Schematic illustration of the relationship between dispersion morphology of  $\text{Al}_2\text{Ca}$  intermetallics and that of  $\text{CaO}$  particles in the Mg-Al alloy matrix; simple mixture by ball milling (a) and homogeneous mixture proposed in this study (b).



**Fig.3-4** SEM observation on appearance of  $\text{CaO}$  particles. (a) and (b) are different in magnification.



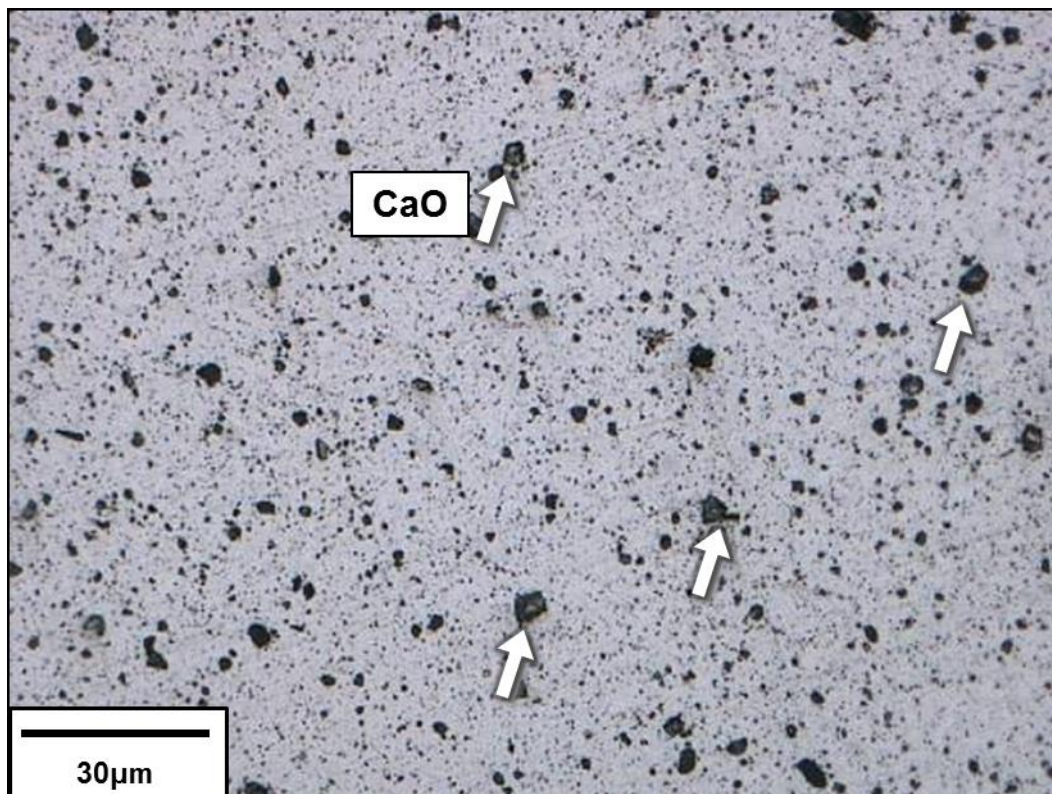
### 第3章 CaO を添加した Mg-Al 合金における Al-Ca 系化合物の固相合成挙動に係る熱力学的解析

上記の考察に基づき、本研究では CaO 粒子を材料中に均一に分散させる方法として、前章で述べた ECABMA 加工を採用した。ECABMA 加工では、AZ61B 合金チップと CaO 粒子の混合粉末に対し強塑性加工を繰り返すことによって、CaO の凝集による二次粒子が機械的に粉碎されるとともに、CaO が一次粒子の状態では材料中に均一に分散することが期待できる。また、同時に AZ61B 母合金の素地と CaO 粒子の界面における機械的結合性も向上するものと考えられる。そこで、AZ61B 合金に CaO 粒子を 10.0vol% 添加し、ECABMA 加工によって複合プリカーサを作製した。得られたプリカーサの偏光顕微鏡観察結果を Fig.3-5 に示す。直径約 5 $\mu$ m 以下の微細な CaO 粒子が均一に分散している様子が確認できる。その粒子間距離も概ね 5 $\mu$ m 以下であることから、ECABMA 加工による強塑性加工により原材料チップ(平均粒子径 1.38mm)が細かく分断され、CaO 粒子が旧粉末内部に分散したことは明らかである。また、Fig.3-4 に示したように CaO の一次粒子の直径は最大約 5 $\mu$ m 以下、凝集による二次粒子の直径は約 30 $\mu$ m 程度であることから、ECABMA 加工によって二次粒子が粉碎され、プリカーサ中には CaO は一次粒子の状態では分散しており、目的とした材料組織が得られたことがわかる。次に、本試料(as-processed)に対して、Ar ガス雰囲気中で 500 $^{\circ}$ C にて 1h および 4h の熱処理を施した。それぞれの XRD 結果を Fig.3-6 に示す。熱処理時間が 1h および 4h のいずれにおいても Al<sub>2</sub>Ca の生成が確認される。また、Fig.3-1 に示した SPS 焼結体での分析結果と比較して、そのピークは非常に顕著に検出される。ECABMA 加工を施すことによって、CaO 粒子の微細分散、および合金素地と CaO 粒子の界面密着性が向上したこと起因して、Al<sub>2</sub>Ca の合成反応が促進されたと考えられる。他方、4h の熱処理後にも CaO 粒子のピークが検出されることから、添加した CaO 粒子のすべては熱分解しておらず、未反応の CaO が残留していることがわかる。次に、4h 熱処理材の偏光顕微鏡観察結果を Fig.3-7 に示す。材料全面に均一かつ微細に粒子状の化合物が析出していることが観察できる。Fig.3-8 に示す同試料の SEM-EDS 分析結果によると、組成の異なる二種類の化合物が



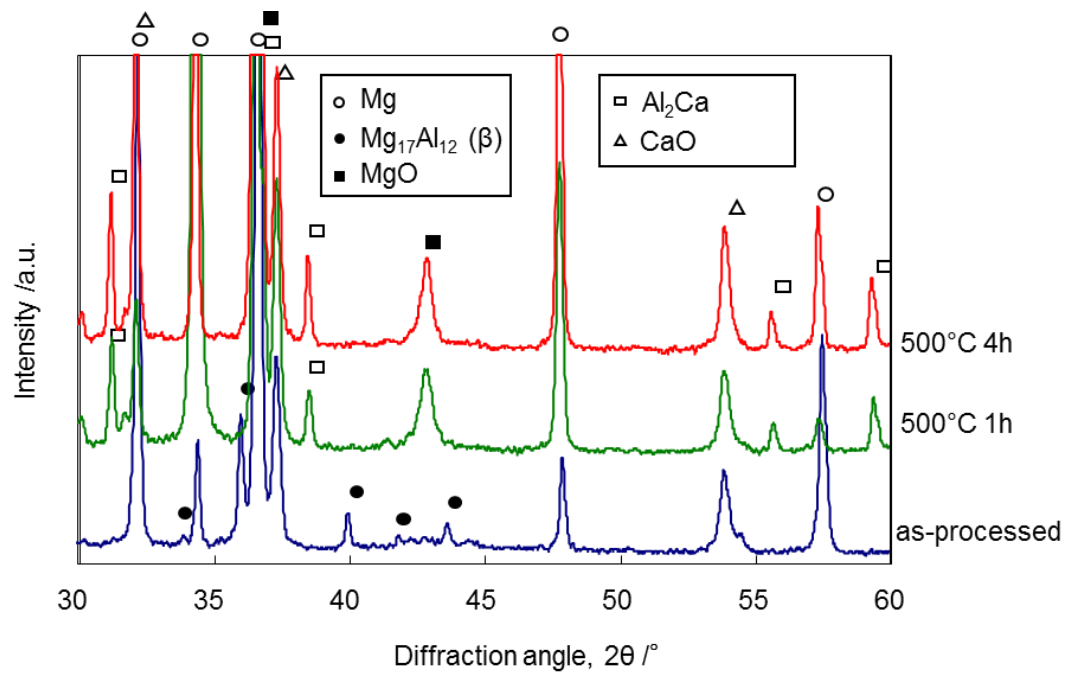
第3章 CaO を添加した Mg-Al 合金における  
Al-Ca 系化合物の固相合成挙動に係る熱力学的解析

観察される。それぞれ Al-Ca および Ca-O の濃化域が一致していることから、先の XRD 結果も踏まえて粒子状の分散物は  $\text{Al}_2\text{Ca}$  および未反応の CaO であることは明らかである。また、 $\text{Al}_2\text{Ca}$  相の粒子径はおよそ  $2\mu\text{m}$  以下であり、Fig.3-2 の SPS 体において観察された粗大な  $\text{Al}_2\text{Ca}$  相(直径  $40\mu\text{m}$  以上)と比較して非常に微細である。なお、Fig.3-7において図中に記載しているように灰色の粒子が  $\text{Al}_2\text{Ca}$  であり、黒色部分が未反応の CaO 粒子およびその脱落した痕である。CaO は水分を吸収することで膨張するため、湿式研磨を伴う組織観察過程で未反応の CaO が脱落する事象や CaO 粒子表面に割れが発生する事象が確認されている。以上の結果より、ECABMA 加工による CaO 粒子の均一分散とその後の適切な熱処理を併用することで、本研究において目標としている  $\text{Al}_2\text{Ca}$  微細粒子が均一に分散するマグネシウム基複合材料を作製できることが明らかとなった。

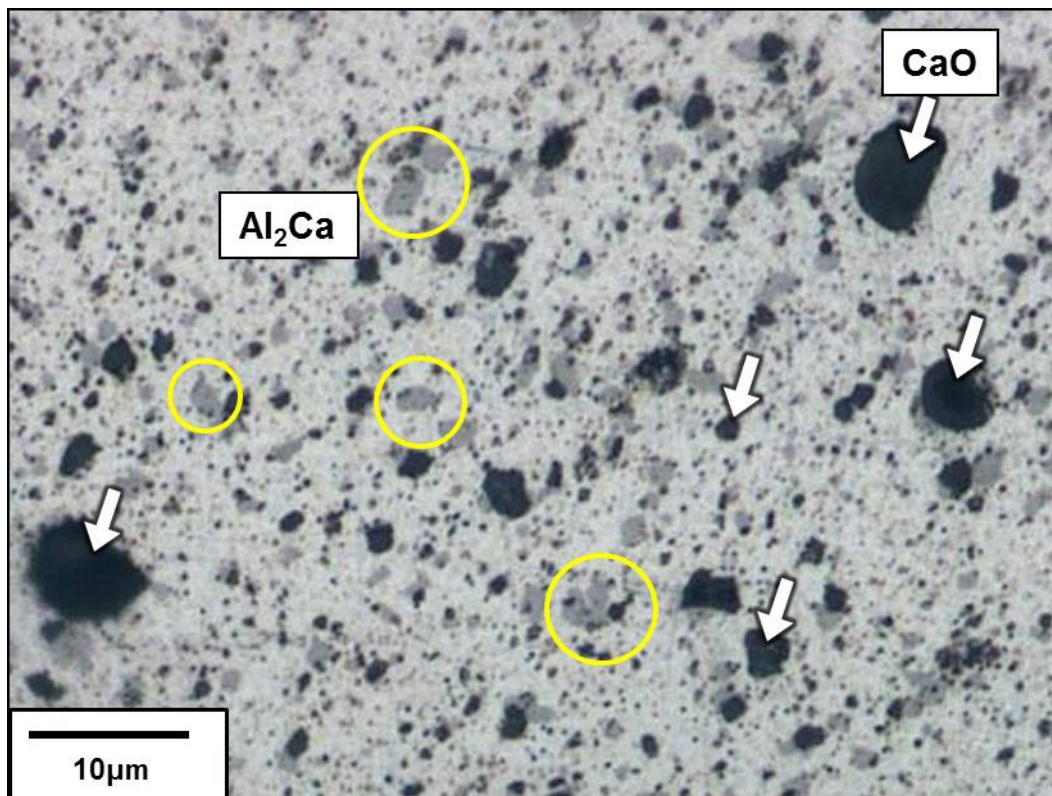


**Fig.3-5** Optical microscope observation on AZ61B precursor with 10.0vol% CaO particles.

第3章 CaO を添加した Mg-Al 合金における  
Al-Ca 系化合物の固相合成挙動に係る熱力学的解析



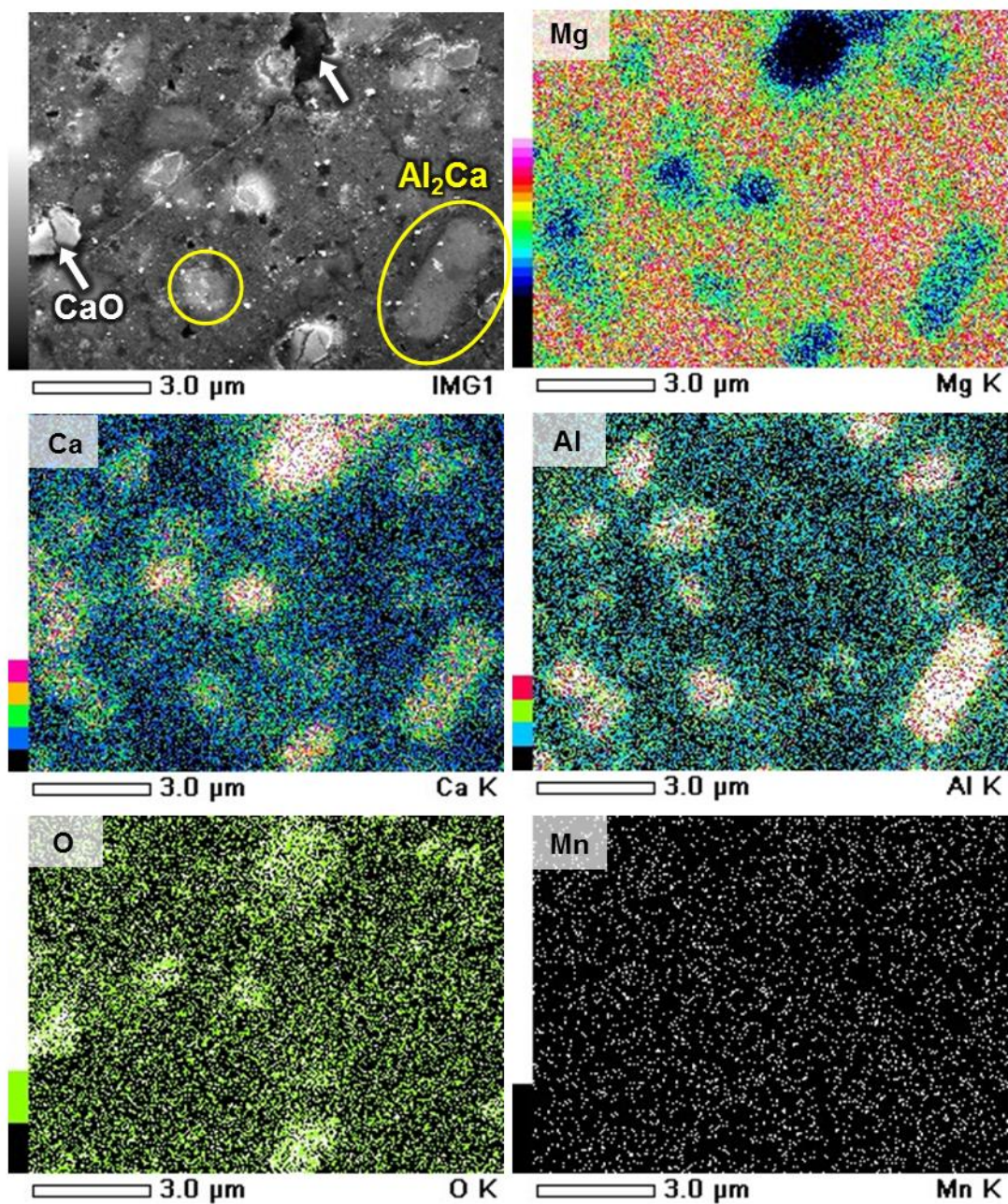
**Fig.3-6** XRD patterns of AZ61B precursors with 10.0vol% CaO particles in as-processed state and after heat treatment at 500°C.



**Fig.3-7** Optical microscope observation on AZ61B precursor with 10.0vol% CaO particles after heat treatment at 500°C for 4 h.



第3章 CaO を添加した Mg-Al 合金における  
Al-Ca 系化合物の固相合成挙動に係る熱力学的解析



**Fig.3-8** SEM-EDS analysis result of AZ61B precursor with 10.0vol% CaO particles after heat treatment at 500°C for 4h.

### 第3章 CaO を添加した Mg-Al 合金における Al-Ca 系化合物の固相合成挙動に係る熱力学的解析

実用化に向けた材料設計を考えた場合、CaO 粒子および  $\text{Al}_2\text{Ca}$  粒子の分散密度がその耐熱性に大きく寄与することが予想される。他方、前述の ECABMA 加工による複合プリカーサでは、CaO 添加量によって  $\text{Al}_2\text{Ca}$  合成の反応挙動が異なることが本研究において確認された。そこで以下では、異なる添加量の CaO 粒子を含む複合プリカーサについて、熱処理過程での組織構造変化の調査を行った。ここでは、AZ61B 合金チップに CaO 粒子を 0, 2.5, 5.0, 7.5, 10.0vol% 添加した混合粉末を投入原料とし、ECABMA 加工により複合プリカーサを作製した。得られたプリカーサの示差熱分析結果を Fig.3-9 に示す。CaO 添加量が 5.0vol% 以上のプリカーサでは、約 480°C 付近に緩やかな発熱ピークが確認される。また、CaO 添加量が多いほどその発熱反応は低温から始まり、概ね発熱量も増大する傾向がある。後述する XRD 結果を踏まえると、CaO の熱分解による  $\text{Al}_2\text{Ca}$  の生成反応に起因する発熱反応であると考えられる。一方、これら3つのプリカーサには約 510°C 付近から始まる吸熱ピークも確認できる。Fig.3-10 に示す Al-Ca 系状態図[1]によると、 $\text{Al}_2\text{Ca}$  金属間化合物の共晶点は 545°C であることから、この吸熱ピークは  $\text{Al}_2\text{Ca}$  の融解によるものであると推測され、上記の発熱反応が  $\text{Al}_2\text{Ca}$  の生成によるものであることを裏付ける結果である。なお、同図においては文献[1]より引用した状態図に対して、各プリカーサ中に存在する Al 原子と Ca 原子の比率がわかるように、各プリカーサへの CaO 添加量を赤字で加筆して示した。DTA 結果において、CaO 添加量が 2.5vol% のプリカーサには上述した発熱および吸熱ピークが見られないことから、 $\text{Al}_2\text{Ca}$  は生成していないと考えられる。また、CaO を添加したプリカーサはいずれも 540°C 前後から  $\alpha\text{-Mg}$  の融解による吸熱ピークが確認でき、CaO 添加量が多いほどピークの最下点は低温側に移行している。これは  $\text{Al}_2\text{Ca}$  や CaO の分解によって生じた Al 原子や Ca 原子が合金中に固溶したことで、融点が低下したものと考えられる。

第3章 CaO を添加した Mg-Al 合金における  
Al-Ca 系化合物の固相合成挙動に係る熱力学的解析

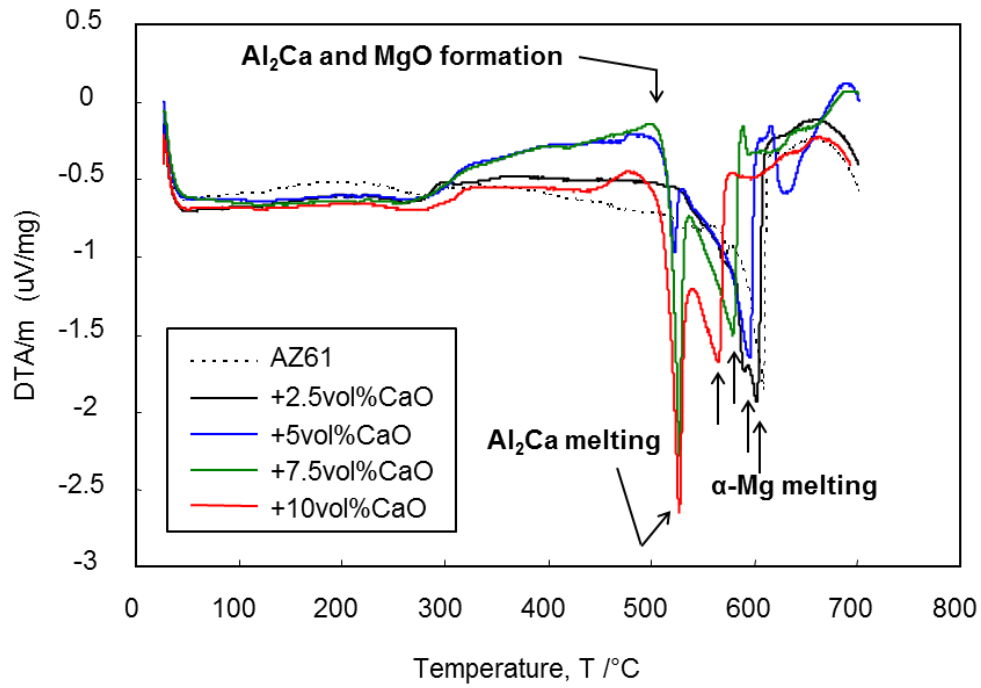


Fig.3-9 DTA analysis profiles of AZ61B precursors with CaO particles.

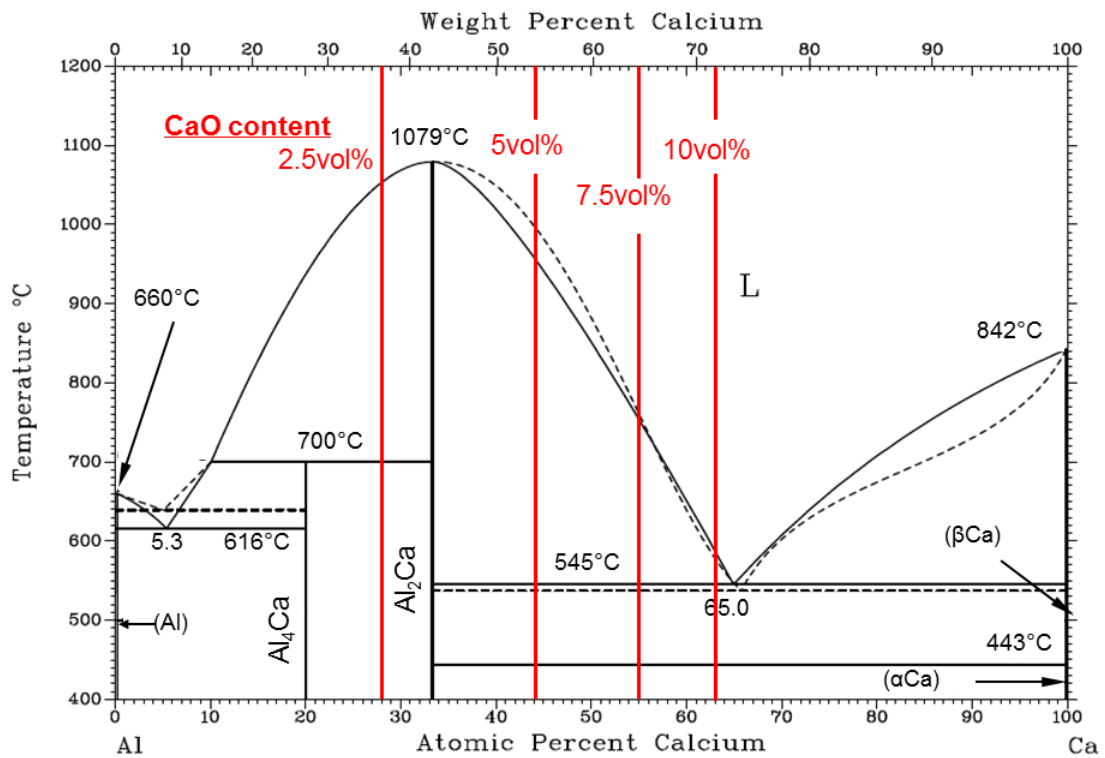


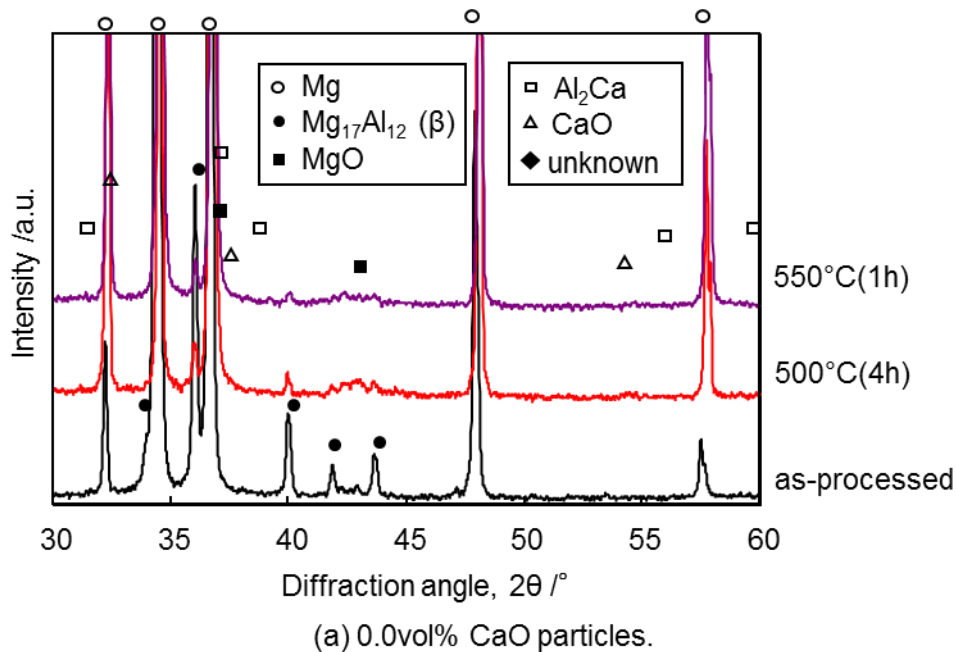
Fig.3-10 Al-Ca binary equilibrium phase diagram [1].

### 第3章 CaO を添加した Mg-Al 合金における Al-Ca 系化合物の固相合成挙動に係る熱力学的解析

作製したブリカーサに対して、380°C から 625°C の種々の温度にて熱処理を施し、CaO の熱分解を利用した  $\text{Al}_2\text{Ca}$  の生成挙動を調査した。熱処理は Ar ガス雰囲気中で行い、熱処理時間は 380°C から 500°C で 4h、525°C および 625°C で 1h とした。得られた熱処理材の XRD 結果を Fig.3-11 に示す。同図(a)より、CaO 粒子を含まない AZ61B 単体試料では 500°C 4h もしくは 550°C 1h の熱処理後にも MgO はほとんど生成しておらず、熱処理雰囲気中の残留酸素による試料の酸化現象は顕著でない。また同試料は熱処理後もわずかに  $\beta$  相が確認されることから、熱処理によって一旦、分解された  $\beta$  相が再び析出したと考えられる。なお、 $\beta$  相のピーク強度が熱処理前(as-processed)に比べて減少しており、 $\alpha$ -Mg のピーク位置も高角側にわずかにシフトしていることから、 $\beta$  相を構成する Al 原子の一部は 500°C 4h や 550°C 1h の熱処理によって Mg 素地中に固溶したと考えられる。同図(b)から(e)によると、CaO 粒子を添加した複合ブリカーサはいずれも  $\alpha$ -Mg、 $\beta$  相、CaO から構成されている。(e) の 10.0vol% 添加材は 380°C から 500°C の熱処理を施すことで、 $\beta$  相のピークが完全に消失するとともに  $\text{Al}_2\text{Ca}$  金属間化合物と MgO のピークが確認でき、CaO の熱分解反応が広い温度域で進行した。また、熱処理温度が高くなるほど  $\text{Al}_2\text{Ca}$  や MgO の生成は顕著である。しかしながら、熱処理温度が 550°C 以上になると  $\text{Al}_2\text{Ca}$  は消失し、XRD によって同定できない複数の unknown のピーク(◆)が確認された。Fig.3-9 の DTA 結果を踏まえると、固相合成された  $\text{Al}_2\text{Ca}$  および  $\alpha$ -Mg 母相が融点以上の熱処理によって融解し、冷却過程で別の金属間化合物を形成して再凝固したのと考えられる。同時に CaO のピークもほぼ消失していることから、Ca もしくは酸素の含有量が多い金属間化合物であると予想される。次に、(d) の 7.5vol% 添加材も同様の反応性を示すが、熱処理温度が 380°C の場合、 $2\theta=31.5^\circ$  付近に  $\text{Al}_2\text{Ca}$  のピークは確認できない。(c) の 5.0vol% 添加材についても、380°C では  $\text{Al}_2\text{Ca}$  は生成しておらず、400°C から 440°C での生成量もごくわずかである。一方、(b) の 2.5vol% 添加材の場合、500°C 以下の熱処理を施しても  $\text{Al}_2\text{Ca}$  は全く確認されず、生成相に変化はみられな

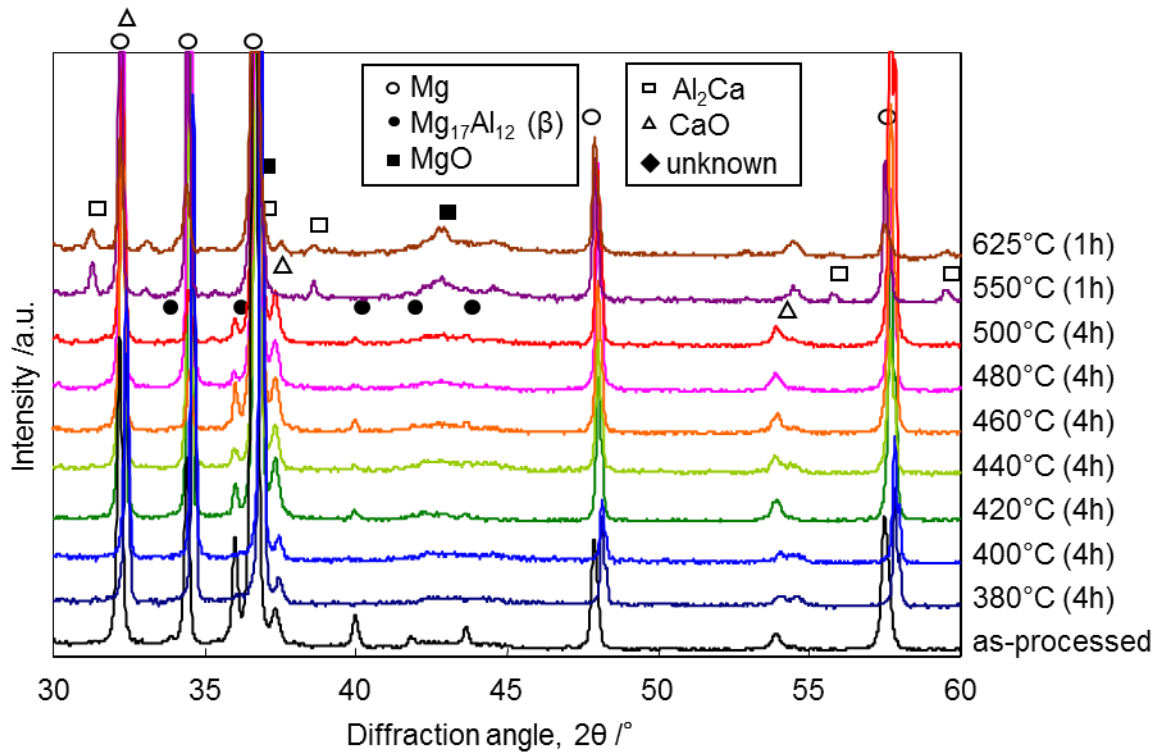


いが, 550°C 以上の熱処理によって CaO および  $\beta$  相が完全に消失し,  $\text{Al}_2\text{Ca}$  と  $\text{MgO}$  が生成している. Fig.3-9 の DTA 結果によると, 同試料は 530°C 付近で  $\alpha$ -Mg 相が融解するため, 液相反応によって  $\text{Al}_2\text{Ca}$  が生成したものと考えられる. なお, 5.0vol%以上添加した試料とは異なり, 高温での熱処理を施しても上記の unknown の化合物は生成していない. これは, CaO 添加量が少ないため, すべての CaO 粒子が分解したとしても合金中における Ca の成分比率が小さいことに起因するものであり, これについては第4章にて詳述する.

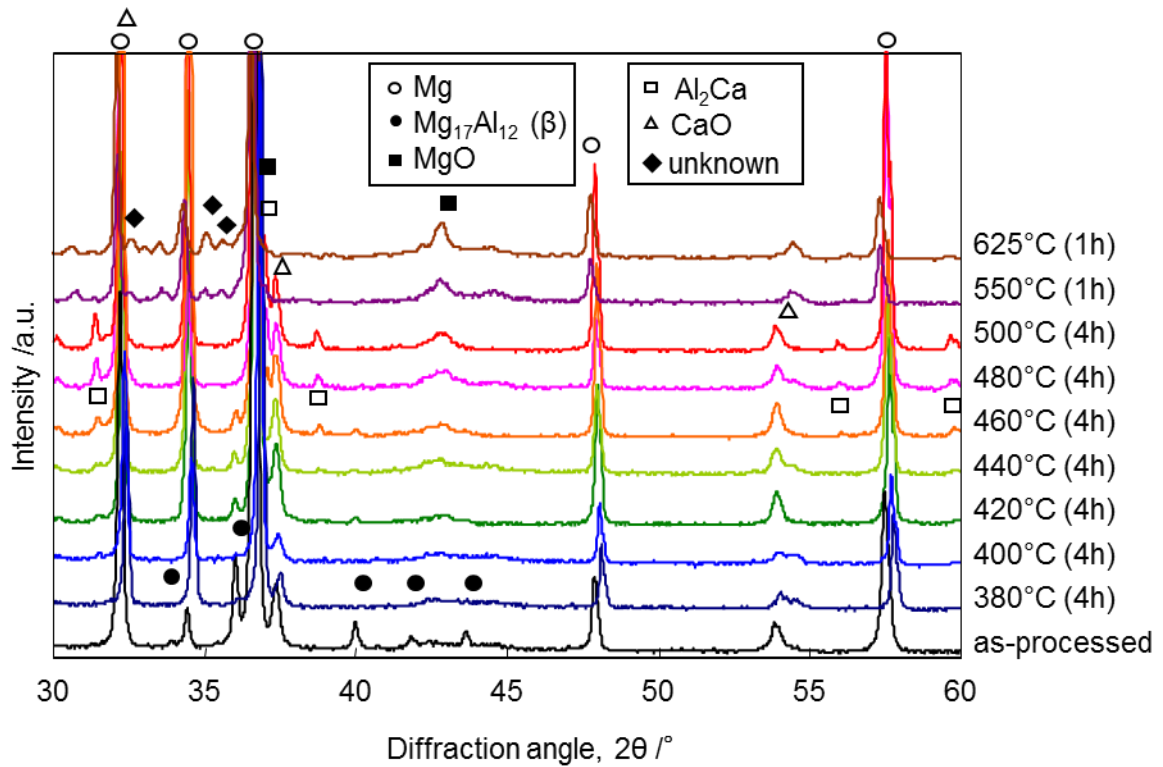


**Fig.3-11** XRD patterns of AZ61B precursors with different contents of CaO particles in as-processed state and after heat treatment; 0.0vol% CaO (a), 2.5vol% CaO (b), 5.0vol% CaO (c), 7.5vol% CaO (d) and 10.0vol% CaO (e) .

第3章 CaO を添加した Mg-Al 合金における  
Al-Ca 系化合物の固相合成挙動に係る熱力学的解析



(b) 2.5vol% CaO particles.

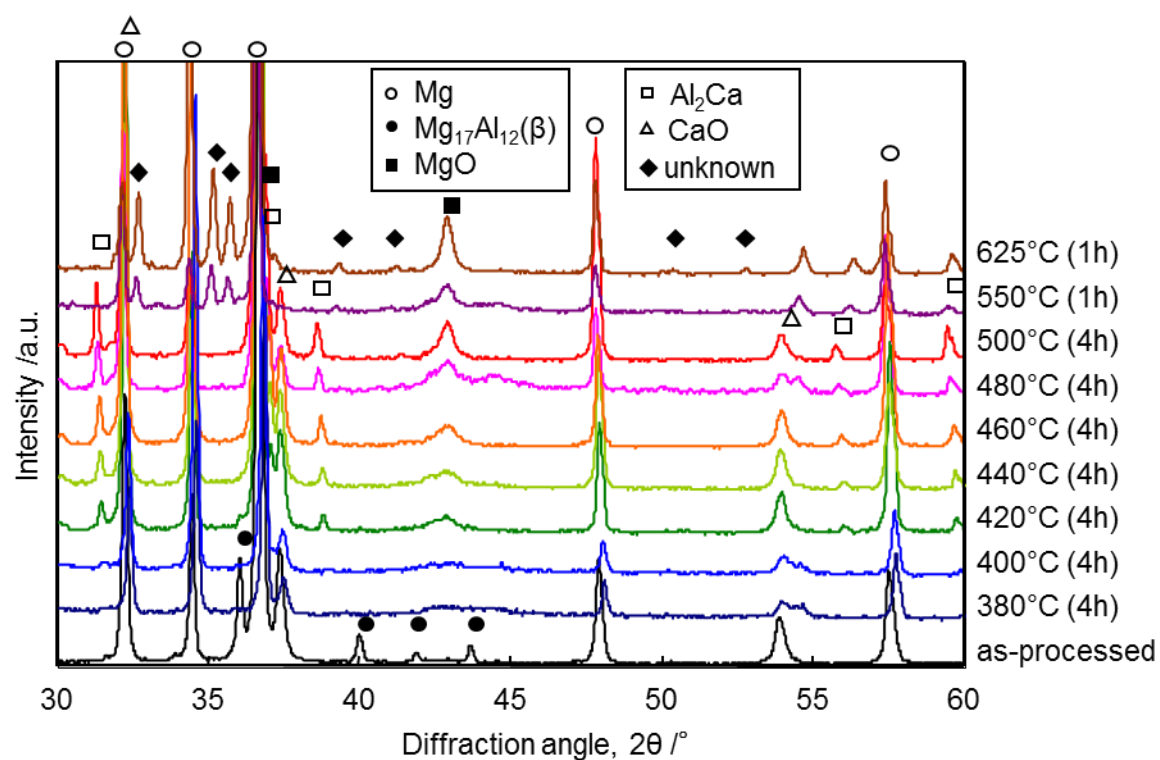


(c) 5.0vol% CaO particles.

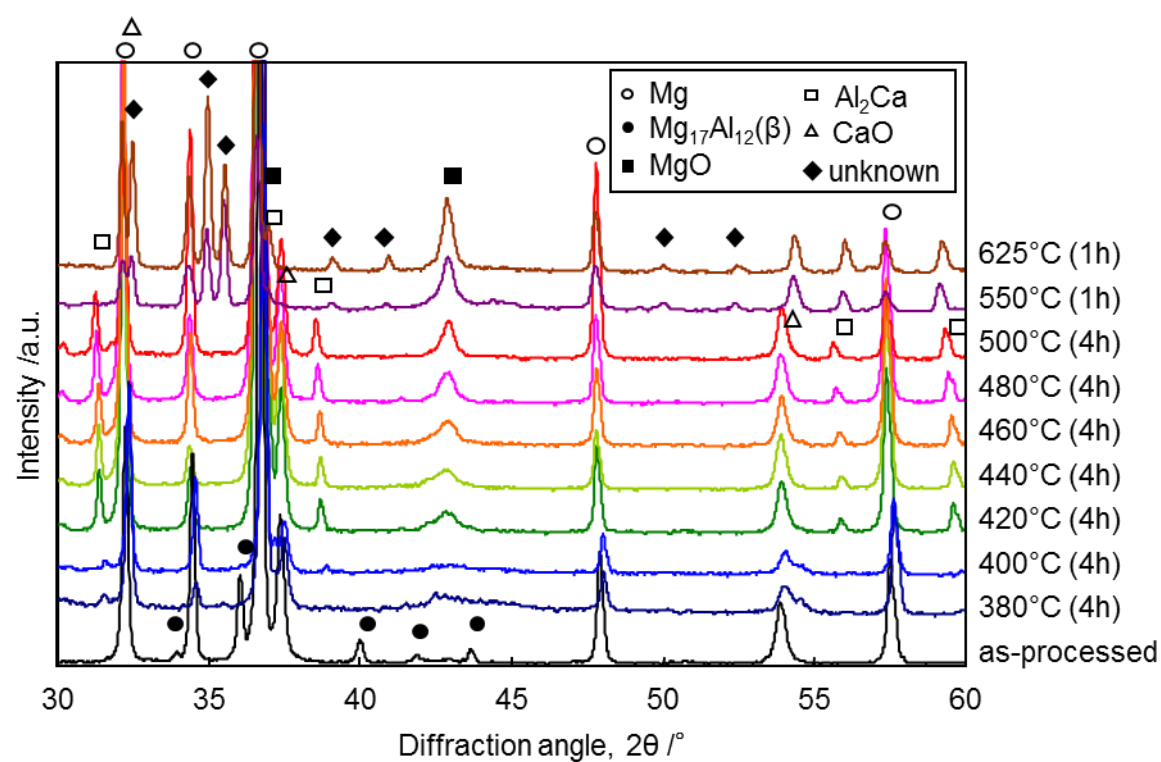
Fig.3-11 Continued.



第3章 CaO を添加した Mg-Al 合金における  
Al-Ca 系化合物の固相合成挙動に係る熱力学的解析



(d) 7.5vol% CaO particles.

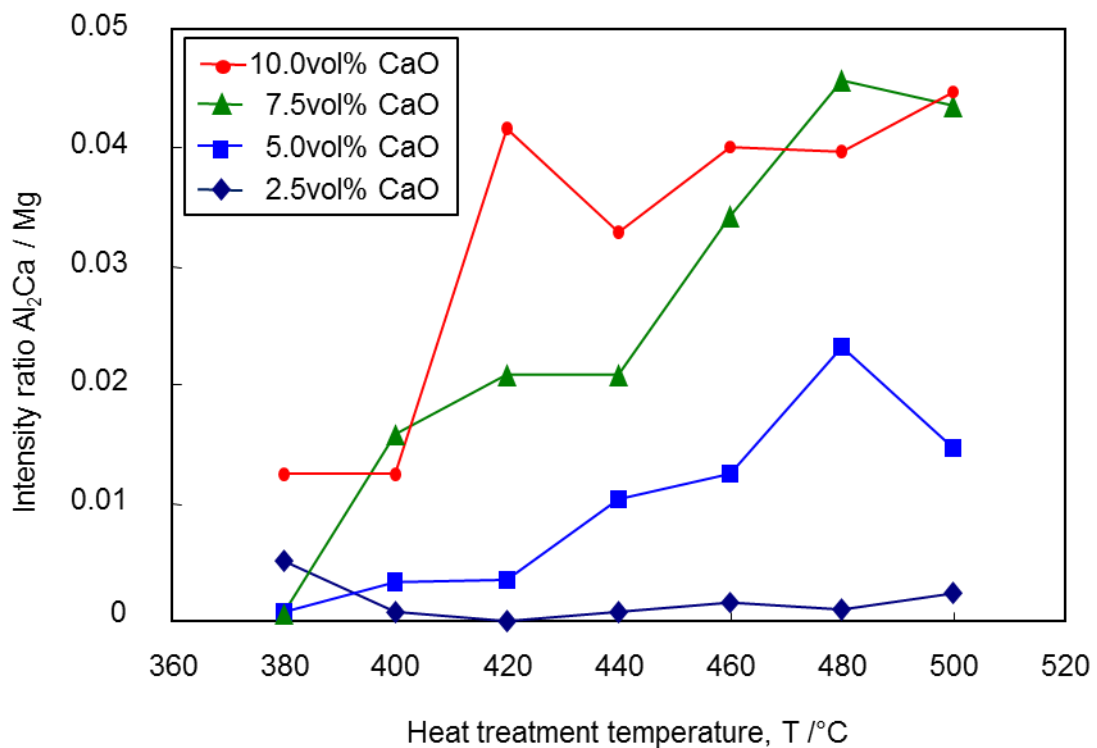


(e) 10.0vol% CaO particles.

Fig.3-11 Continued.

第3章 CaO を添加した Mg-Al 合金における  
Al-Ca 系化合物の固相合成挙動に係る熱力学的解析

次に、熱処理過程での  $\text{Al}_2\text{Ca}$  の生成量を定量評価するため、各試料の  $\alpha\text{-Mg}$  ( $2\theta=36.6^\circ$ ) と  $\text{Al}_2\text{Ca}$  ( $2\theta=31.5^\circ$ ) の回折ピークの積分強度を算出し、熱処理温度に対して  $\text{Al}_2\text{Ca}/\text{Mg}$  値をプロットした結果を Fig.3-12 に示す。CaO 添加量の増加および熱処理温度の上昇にともなって  $\text{Al}_2\text{Ca}$  の生成量は増大しており、10.0vol% 添加材では  $420^\circ\text{C}$  付近で飽和する。7.5vol% 添加材も  $460\sim 480^\circ\text{C}$  付近で飽和し、十分に  $\text{Al}_2\text{Ca}$  が生成したものと考えられる。以上の結果より、CaO 添加量が多くなるにつれて  $\text{Al}_2\text{Ca}$  の生成開始温度は低下し、CaO と Mg 合金の反応性は向上すると考えられる。なお、 $550^\circ\text{C}$  以上の熱処理材を除いて、すべての試料において未反応の CaO の存在が確認された。



**Fig.3-12** Dependence of intensity ratio of  $\text{Al}_2\text{Ca}$  and Mg peaks in AZ61B precursors with CaO particles on heat treatment temperature (heating time; 4h, atmosphere; Ar gas ).

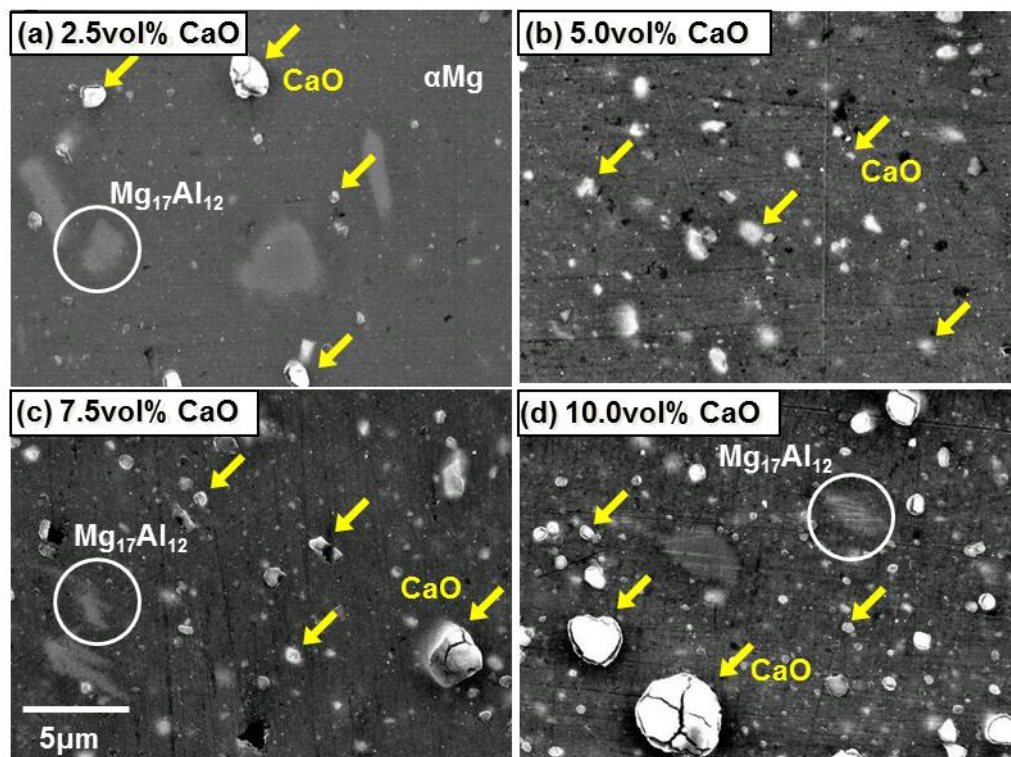
### 第3章 CaO を添加した Mg-Al 合金における Al-Ca 系化合物の固相合成挙動に係る熱力学的解析

次に、作製した複合プリカーサおよびその 420°C 熱処理材、500°C 熱処理材、550°C 熱処理材の SEM 観察結果を Fig.3-13 から Fig.3-16 にそれぞれ示す。Fig.3-13 に示すように、ECABMA 加工によりプリカーサ中には CaO 粒子の凝集体は見られず、一次粒子の状態で均一に分散しており、CaO 添加量の増加に伴ってその分散密度は高くなる。CaO 粒子の大きさはおよそ数 100nm~4 $\mu$ m 程度である。 $\beta$  相も微細に分散しており、その大きさは直径 1~10 $\mu$ m 程度である。 $\text{Al}_2\text{Ca}$  の存在はいずれのプリカーサでも確認されない。また、AZ61B 合金中に含まれる Al-Mn 系化合物の存在も一部に確認されている。次に、Fig.3-14 に示す 420°C 熱処理材においては、CaO 添加量が 5.0vol%以上の試料で  $\text{Al}_2\text{Ca}$  が粒子状に析出しており、CaO 添加量が多くなるほどその析出量は急激に増加する。熱処理温度が 500°C になると  $\text{Al}_2\text{Ca}$  の析出はさらに顕著となり、特に、5.0vol%CaO 添加材での  $\text{Al}_2\text{Ca}$  粒子の分散量は 420°C の場合と比べて大きく増加している。また、その粒子径はいずれも直径約 5 $\mu$ m 以下と非常に微細である。なお、2.5vol%添加材は 420°C および 500°C のいずれの温度でも  $\text{Al}_2\text{Ca}$  は析出していない。一方、Fig.3-16 に示すように、熱処理温度が 550°C になると、すべての試料において組織は著しく変化し、2.5vol%添加材では直径 1~2 $\mu$ m 程度の  $\text{Al}_2\text{Ca}$  粒子と MgO 粒子が存在する。その分散形態は均一ではなく、局所的に集合して観察される。(b)の 10.0vol%添加材では XRD で unknown と判断した化合物が試料素地の大半を覆っており、その一部は層状(ラメラ)構造を有している。上述したとおり、これらの試料は  $\text{Al}_2\text{Ca}$  および  $\alpha$ -Mg 母相の融解により液相が生じたため、凝固過程において不均一な分散形態やラメラ構造を形成したものと推察される。この unknown の化合物を同定するため、EDS による面分析および EPMA による点分析を実施した。なお、分析には CaO を 10.0vol%添加して 625°C で 1h 熱処理を施した試料を用いた。これは 625°C での熱処理により上述したラメラ構造を有する領域が多くなり、分析が容易となるためである。また、分析に際して、unknown の化合物周辺に存在する  $\alpha$ -Mg 母相の影響を抑制するため、ピクリン酸を主成分と

### 第3章 CaO を添加した Mg-Al 合金における Al-Ca 系化合物の固相合成挙動に係る熱力学的解析

する腐食液により強エッチングを行うことで観察面近傍の  $\alpha$ -Mg 母相を溶解させた試料も併せて分析を行った。EDS 分析結果を Fig.3-17 に示す。同図(a)において、領域 A に酸素の濃化部位が存在するが、これは  $\text{MgO}$  を主とする酸化物によるものである。次に、ラメラ構造を有する unknown 化合物は Al と Ca に加えて Mg もわずかに検出されるが、Mg の検出量は周囲の  $\alpha$ -Mg 母相と比較して少なく、母相由来の Mg 元素を検出している可能性がある。同図(b)に示す、強エッチングを施した試料のラメラ構造周辺の分析結果によると、この化合物は Mg も含有することが確認できるため、Al-Ca-Mg 系の化合物であると特定できる。これらの結果を踏まえて EPMA による点分析を実施した。ここでは、10 点以上の測定を行った結果を原子数比  $\text{Ca}/\text{Al}$  もしくは  $(\text{Mg}+\text{Al})/\text{Ca}$  と Mg 組成の関係で整理して Fig.3-18 に示す。同図(a)によると、エッチング処理により Mg 組成が低下している。化合物周囲の  $\alpha$ -Mg をエッチング処理によって溶かすことで Mg 組成が低下することから、EPMA 測定は化合物中に存在する Mg と  $\alpha$ -Mg 素地の双方を検出していることが考えられる。そこで、原子数比率  $\text{Ca}/\text{Al}$  および  $(\text{Mg}+\text{Al})/\text{Ca}$  の値を用いて unknown 化合物の同定を行う。近年、Mg-Al-Ca 三元系合金の生成相については数多くの研究が行われており、Table 3-1 に示すように各種化合物が生成することが報告されている[2-10]。このうち Al-Ca-Mg 系化合物としては  $\text{Al}_2(\text{Ca},\text{Mg})$ 、 $(\text{Mg},\text{Al})_2\text{Ca}$ 、 $\text{Ca}_4\text{Al}_3\text{Mg}$  が報告されており、unknown 化合物はこのいずれかであると考えられる。Fig.3-18(a)によると unknown 化合物の  $\text{Ca}/\text{Al}$  値は 1.25～2.22 の間を推移している。一方、Fig.3-18(b)によると、 $(\text{Mg}+\text{Al})/\text{Ca}$  値は 2.12～4.25 を示し、Mg 組成の増加とともにその値は大きくなる。これは上述したとおり  $\alpha$ -Mg 素地由来の Mg 元素も検出していることによるものであり、同化合物の  $(\text{Mg}+\text{Al})/\text{Ca}$  原子数比の真値はその最小値である 2 に近い値であると考えられる。以上の  $\text{Al}/\text{Ca}$  値 (1.25～2.22) および  $(\text{Mg}+\text{Al})/\text{Ca}$  値 (およそ 2) を Table 3-1 に示す各化合物の値と比較すると、この unknown 化合物は  $(\text{Mg},\text{Al})_2\text{Ca}$  と同定できる。 $(\text{Mg},\text{Al})_2\text{Ca}$  については Mg 原子と Al 原子の比率によって異なる化合物組成を有することが

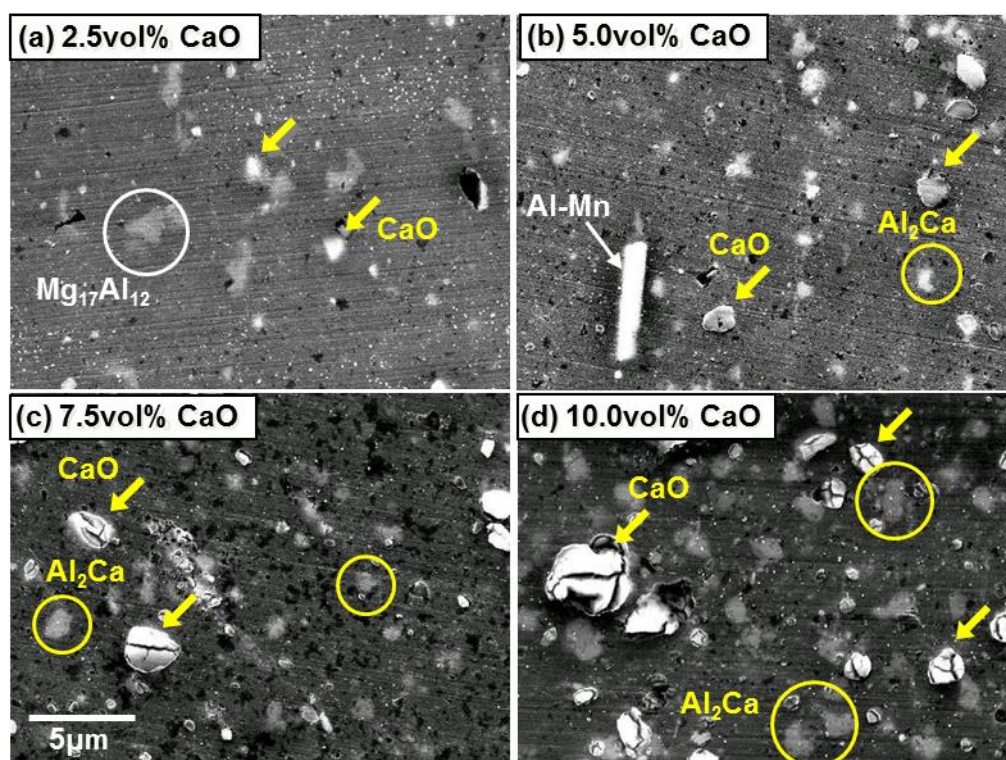
報告されている[10]. そのため, Fig.3-18(a)において Ca/Al 比率が 1.25~2.22 の間で変化していることは, 化合物中の Mg および Al の各組成が一定ではないことが原因と考えられる. 以上の実験結果および考察より, CaO の添加量が 2.5~10.0vol%のすべてのプリカーサにおいて熱処理過程で CaO 粒子が熱分解して,  $\text{Al}_2\text{Ca}$  金属間化合物を生成することが明らかとなった. このうち添加量が 5.0vol%以上のプリカーサにおいては, 固相反応を利用して  $\text{Al}_2\text{Ca}$  を微細な粒子状に分散させることが可能である. しかしながら, CaO 添加量が多いほど  $\text{Al}_2\text{Ca}$  の生成は顕著となる一方で, 添加量が 2.5vol%の場合には 500°C 以下の固相反応ではその生成が確認されないなど, その反応性は CaO 添加量によって異なることが明らかとなった. したがって, 要求される高温特性に対して目的とする材料組織を形成するためには, CaO 粒子添加量の制御に加えて, 適切な熱処理温度を設定する必要がある.



**Fig.3-13** SEM observation on AZ61B precursors with CaO particles in as-processed state (before heat treatment); 2.5vol% CaO (a), 5.0vol% CaO (b), 7.5vol% CaO (c) and 10.0vol% CaO (d).

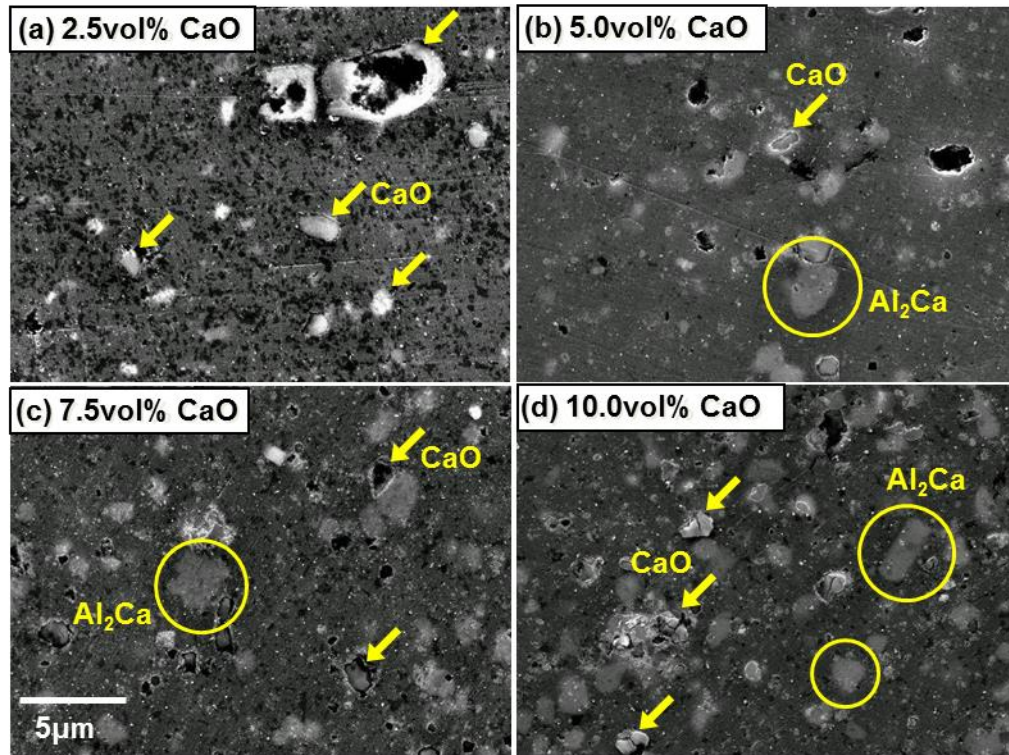


第3章 CaO を添加した Mg-Al 合金における  
Al-Ca 系化合物の固相合成挙動に係る熱力学的解析

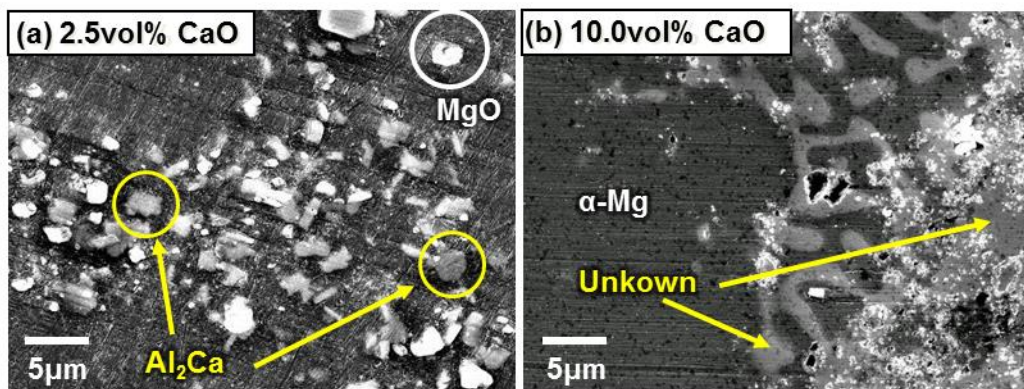


**Fig.3-14** SEM observation on AZ61B precursors with CaO particles after heat treatment at 420°C for 4 h; 2.5vol% CaO (a), 5.0vol% CaO (b), 7.5vol% CaO (c) and 10.0vol% CaO (d).

第3章 CaO を添加した Mg-Al 合金における  
Al-Ca 系化合物の固相合成挙動に係る熱力学的解析



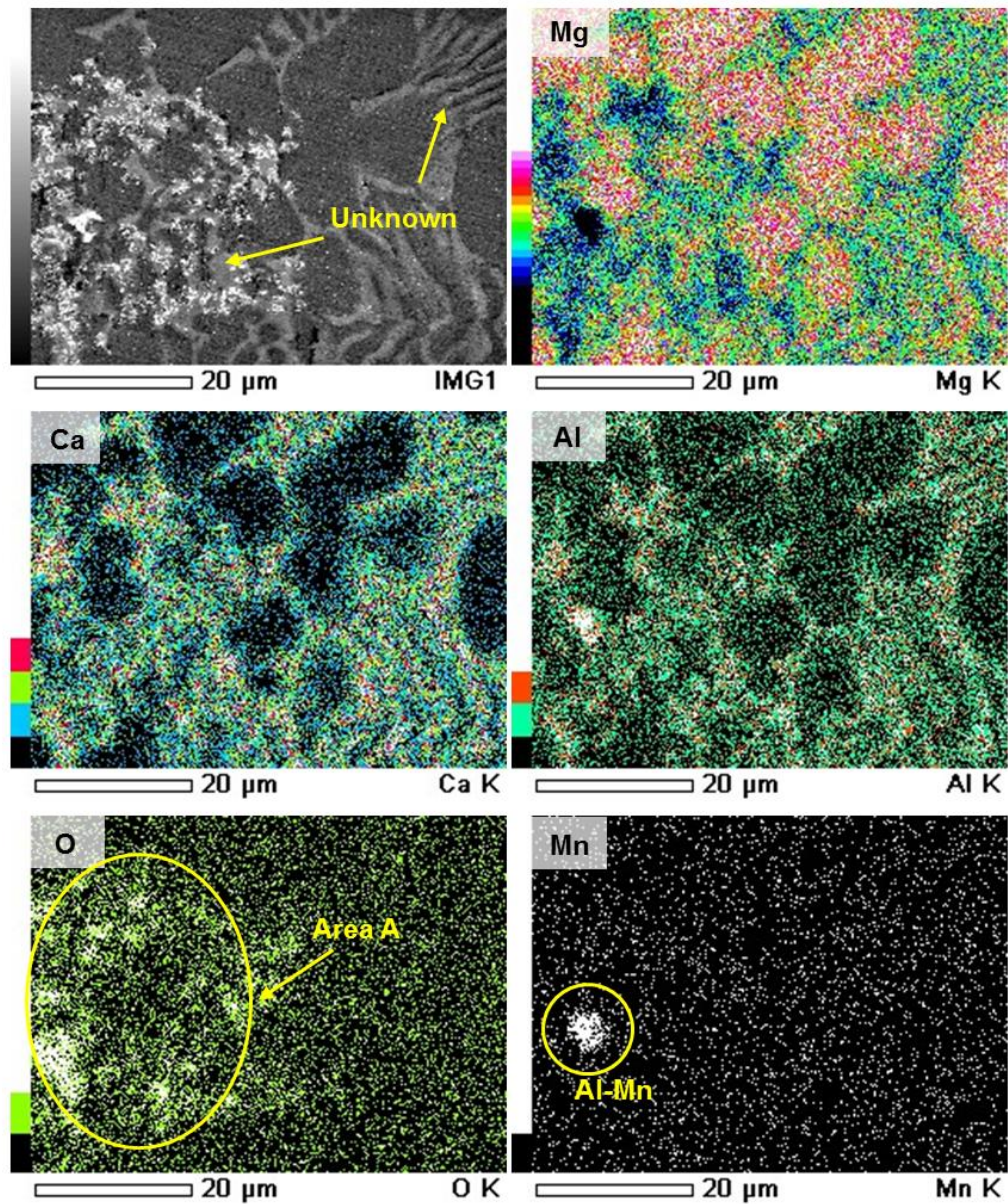
**Fig.3-15** SEM observation on AZ61B precursors with CaO particles after heat treatment at 500°C for 4 h; 2.5vol% CaO (a), 5.0vol% CaO (b), 7.5vol% CaO (c) and 10.0vol% CaO (d).



**Fig.3-16** SEM observation on AZ61B precursors with CaO particles after heat treatment at 550°C for 1 h; 2.5vol% CaO (a) and 10.0vol% CaO (b).



第3章 CaO を添加した Mg-Al 合金における  
Al-Ca 系化合物の固相合成挙動に係る熱力学的解析

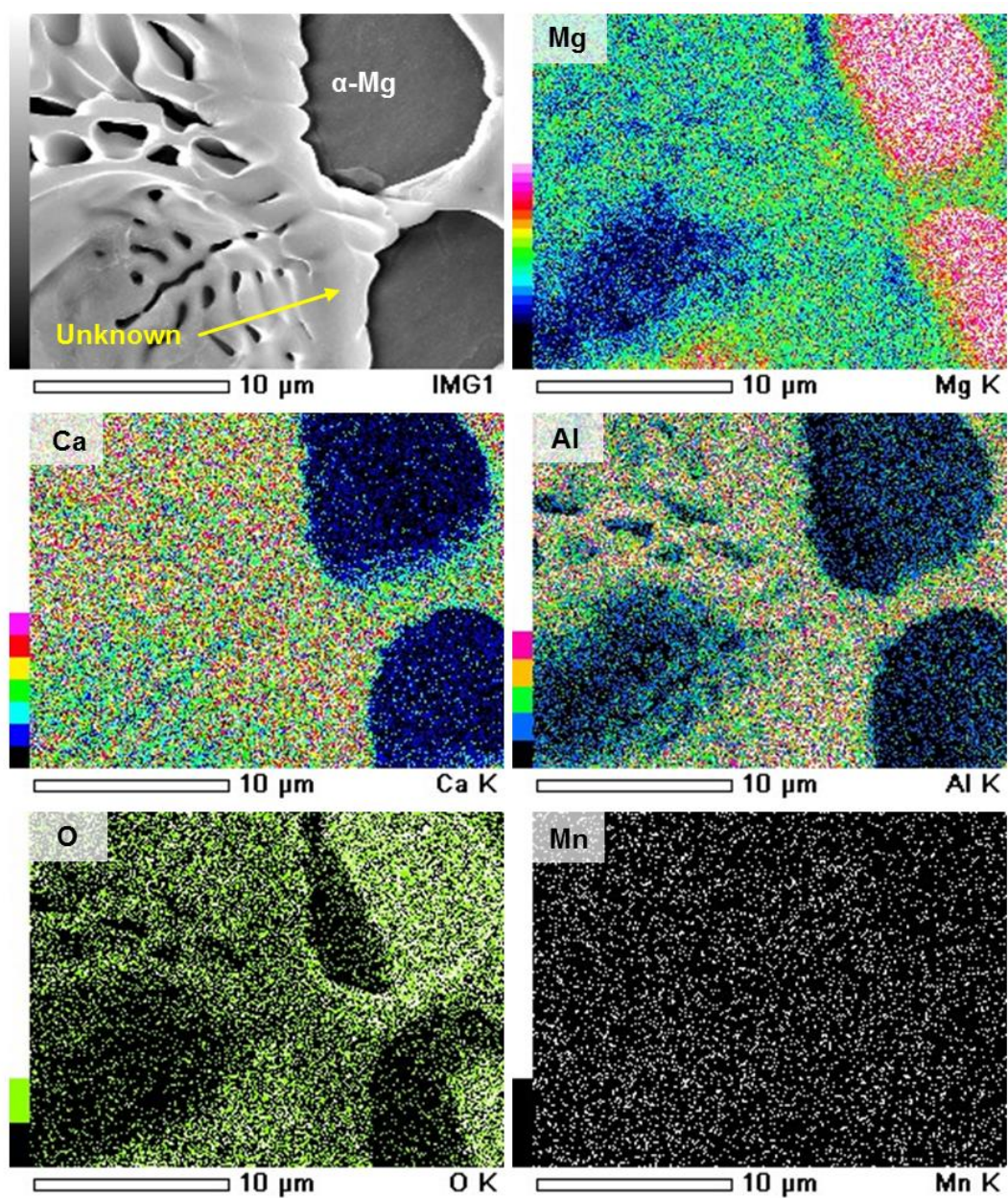


(a) Without chemical etching treatment.

**Fig.3-17** SEM-EDS analysis results of AZ61B precursor with 10.0vol% CaO particles after heat treatment at 625°C for 1h; without chemical etching treatment (a) and after chemical etching treatment (b).



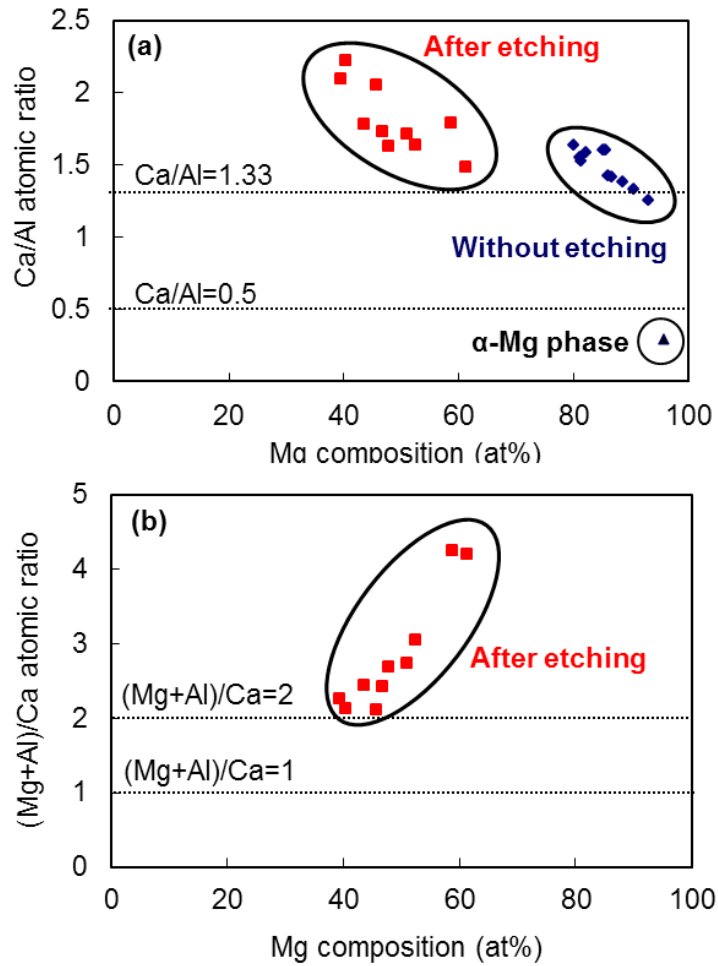
第3章 CaO を添加した Mg-Al 合金における  
Al-Ca 系化合物の固相合成挙動に係る熱力学的解析



(b) After chemical etching treatment.

Fig.3-17 Continued.

第3章 CaO を添加した Mg-Al 合金における  
Al-Ca 系化合物の固相合成挙動に係る熱力学的解析



**Fig.3-18** EPMA results of unknown compounds in AZ61B precursor with 10.0vol % CaO particles after heat treatment at 625°C for 1h.

**Table 3-1** Ca/Al atomic ratio for each Al-Ca-Mg intermetallic compound [2-10].

Atomic ratio	Ca/Al	(Mg+Al)/Ca
$\text{Al}_4\text{Ca}$	0.25	-
$\text{Al}_2(\text{Ca}, \text{Mg})$	~0.5	2~
$\text{Al}_2\text{Ca}$	0.5	-
$(\text{Mg}, \text{Al})_2\text{Ca}$	0.5~	2
$\text{Al}_{14}\text{Ca}_{13}$	0.93	-
$\text{Ca}_4\text{Al}_3\text{Mg}$	1.33	1
$\text{Al}_3\text{Ca}_8$	2.67	-

### 3.3 Mg-Al 合金中における CaO 固相分解反応の熱力学的解析

前節の結果より, CaO 添加量によって反応性に相違はあるものの, いずれの添加量でも CaO は Mg-Al 合金中で熱分解され, 固相反応により  $\text{Al}_2\text{Ca}$  金属間化合物と MgO 酸化物が生成することが明らかとなった. しかしながら, 1.1 節で述べたように, 金属酸化物の生成反応における標準自由エネルギー変化を比較すると,  $0\sim 2000^\circ\text{C}$  の温度範囲においてその値は  $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{MgO} > \text{CaO}$  の順に大きくなる. そのため, Mg-Al-CaO 系において CaO の分解反応が進行することは考えにくい. そこで本節では, 熱力学データ集[11,12]より得た生成自由エネルギーの値を元に, 詳細な熱力学的考察を行う. なお, 本来は対象とする反応のギブスの自由エネルギー変化  $\Delta G$  を用いて反応の進行を検討するのが通例であるが, 以下の考察では簡単のため標準自由エネルギー変化  $\Delta G^0$  を用いて評価を行った.

まず, 最も簡単な反応モデルとして, 各化合物や単体の単純混合則を考える. 物質 A と B が反応して C と D が生成する化学反応  $a\text{A} + b\text{B} \rightarrow c\text{C} + d\text{D}$  を考えた場合, 反応の標準自由エネルギー変化  $\Delta G^0$  は次式で計算できる.

$$\Delta G^0 = (cG_C^0 + dG_D^0) - (aG_A^0 + bG_B^0) \quad (3-1)$$

ここで  $G_A^0$ ,  $G_B^0$ ,  $G_C^0$  および  $G_D^0$  は各物質の標準ギブス自由エネルギーである. この計算式を用いて, 各化合物や単体の標準ギブス自由エネルギー  $G^0$  の値をデータ集より参照し, 目的とする化学反応における標準自由エネルギー変化  $\Delta G^0$  を計算した. 計算に用いた標準ギブス自由エネルギーの値を Table 3-2 に示す. 各単体および化合物について, 固相, 液相および気相における標準ギブス自由エネルギーの値が  $100^\circ\text{C}$  間隔で得られている. まず, 熱力学データ集の信頼性と計算方法の妥当性を示すために,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , MgO および CaO の標準自由エネルギー変化を計算し, 1.1 節で示した Ellingham diagram[13]との比較を行った. 結果を Fig.3-19 に示す. いずれの酸化物においても計算値と Ellingham diagram での値は良い一致を示しており, 有効な計算手法であることがわかる. そこで, CaO の熱分解反応に関して, Mg-Al 合金

### 第3章 CaO を添加した Mg-Al 合金における Al-Ca 系化合物の固相合成挙動に係る熱力学的解析

中で起こりうると考えられる下記の3つの反応に対して同様の計算を行った。その結果を Fig.3-20 に示す。 $\Delta G^0$  値が負となる反応は正反応が進行し、逆反応は熱力学的には起こりえない。例えば、427°C における計算結果は以下の通りである。



最も簡単な反応として、CaO が Mg によって還元される反応(1)を考えると、 $\Delta G_1^0$  値は正であることからこの反応は熱力学的に進行し得ないことを示しており、これは Ellingham diagram が示す結果と一致する。Mg<sub>2</sub>Ca 金属間化合物を生成する反応(2)も同様であり、427°C ではこの反応は進行しない。ただし、 $\Delta G_2^0$  値は常温から 127°C の間で負の値を取るため、この温度範囲では反応が進行する可能性は考えられる。一方、反応式中に Al を含み Al<sub>2</sub>Ca 金属間化合物を生成する反応(3)は、 $\Delta G_3^0$  値が常温から 1500°C の広い温度域で十分な負の値を示すことから、熱力学的に進行しうる反応といえる。

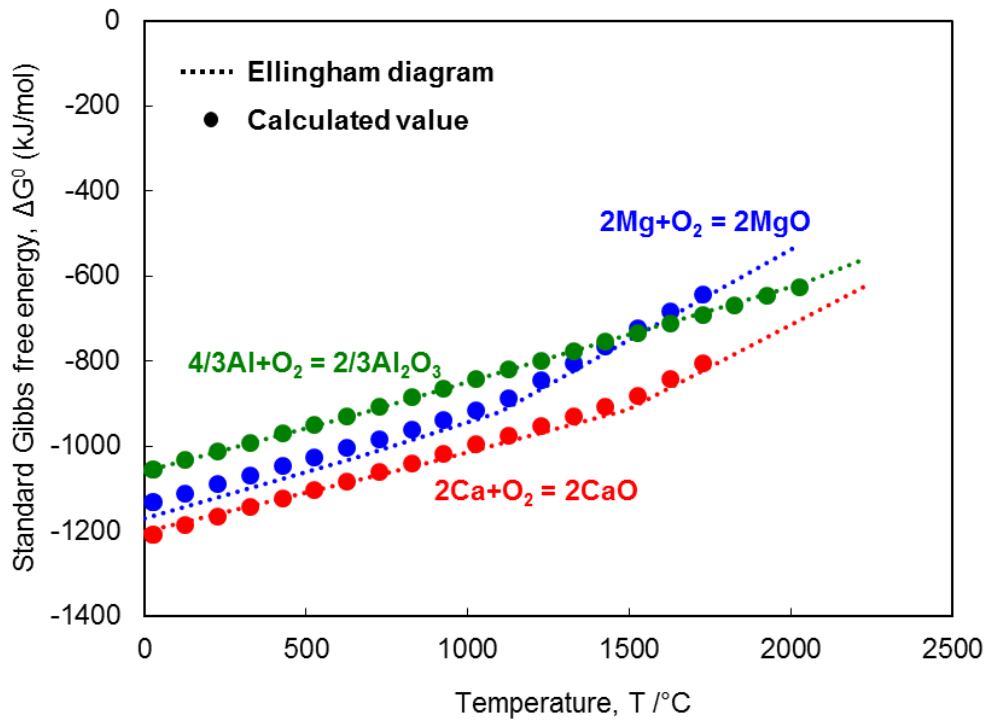
第 3 章 CaO を添加した Mg-Al 合金における  
Al-Ca 系化合物の固相合成挙動に係る熱力学的解析

**Table 3-2** Standard Gibbs free energy of various compounds referenced from  
thermodynamical data base [11,12].

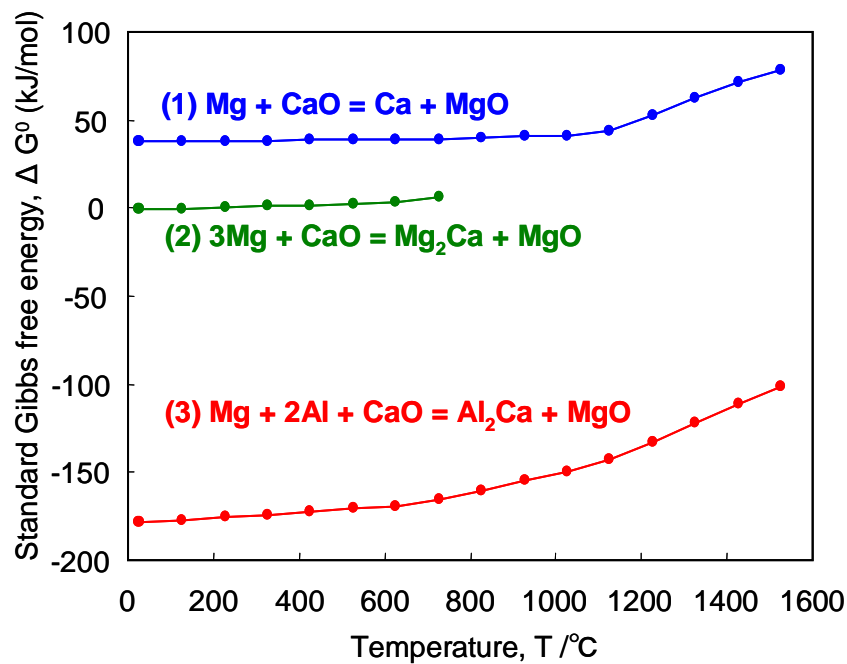
T/°C	Mg	Al	Ca	O <sub>2</sub>	MgO	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> Ca	Mg <sub>2</sub> Ca
25	-9.7	-8.4	-12.4	-61.2	-606.3	-646.5	-1690.9	-245.1	-70.1
27	-9.8	-8.5	-12.5	-61.5	-606.4	-646.6	-1691.0	-245.3	-70.3
127	-13.5	-11.7	-17.0	-82.5	-609.8	-651.1	-1697.4	-255.0	-81.9
227	-17.8	-15.6	-22.3	-104.3	-614.3	-656.7	-1706.3	-266.7	-95.5
327	-22.7	-20.0	-28.1	-126.6	-619.8	-663.4	-1717.4	-280.0	-110.6
427	-28.0	-24.8	-34.4	-149.6	-626.1	-670.9	-1730.4	-294.8	-127.2
527	-33.8	-30.1	-41.3	-172.9	-633.2	-679.2	-1745.0	-310.8	-144.9
627	-39.9	-35.8	-48.7	-196.7	-640.9	-688.1	-1761.1	-327.9	-163.8
727	<b>-47.2</b>	<b>-42.6</b>	-56.4	-220.9	-649.1	-697.6	-1778.6	-346.0	-183.7
827	<b>-54.9</b>	<b>-50.1</b>	-64.6	-245.4	-657.9	-707.6	-1797.4	-365.0	
927	<b>-63.0</b>	<b>-57.9</b>	<b>-73.7</b>	-270.3	-667.2	-718.2	-1817.3	-384.8	
1027	<b>-71.4</b>	<b>-65.9</b>	<b>-83.3</b>	-295.4	-676.9	-729.2	-1838.2	-405.3	
1127	<b>-83.2</b>	<b>-74.2</b>	<b>-93.1</b>	-320.8	-687.0	-740.6	-1860.2	<b>-428.5</b>	
1227	<b>-101.4</b>	<b>-82.7</b>	<b>-103.2</b>	-346.5	-697.5	-752.4	-1883.0	<b>-454.3</b>	
1327	<b>-119.6</b>	<b>-91.5</b>	<b>-113.5</b>	-372.4	-708.4	-764.6	-1906.8	<b>-480.8</b>	
1427	<b>-138.1</b>	<b>-100.4</b>	<b>-124.1</b>	-398.6	-719.6	-777.2	-1931.4	<b>-507.9</b>	
1527	<b>-156.6</b>	<b>-109.5</b>	<b>-137.0</b>	-424.9	-731.2	-790.1	-1956.7	<b>-535.5</b>	
1627	<b>-175.2</b>	<b>-118.8</b>	<b>-156.3</b>	-451.5	-743.0	-803.3	-1982.8		
1727	<b>-194.0</b>	<b>-128.3</b>	<b>-175.7</b>	-478.3	-755.2	-816.8	-2009.7		
1827		<b>-137.9</b>		-505.2	-767.7	-830.6	-2037.2		
1927		<b>-147.7</b>		-532.4	-780.4	-844.7	-2065.4		
2027		<b>-157.6</b>		-559.7	-793.4	-859.0	-2094.2		

Black : Solid phase  
**Blue** : **Liquid phase**  
*Red* : *Gas phase*

第3章 CaO を添加した Mg-Al 合金における  
Al-Ca 系化合物の固相合成挙動に係る熱力学的解析



**Fig.3-19** Changes in standard Gibbs free energy ( $\Delta G^0$ ) of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  and  $\text{CaO}$  formation by using previous data base [11,12] and Ellingham diagram [13].

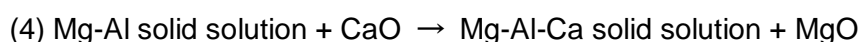


**Fig.3-20** Changes in standard Gibbs free energy ( $\Delta G^0$ ) of each chemical reaction in Mg-Al-CaO system by using previous data base [11,12].



### 第3章 CaO を添加した Mg-Al 合金における Al-Ca 系化合物の固相合成挙動に係る熱力学的解析

上記の考察では、最も簡単な反応モデルとして、各化合物や単体の単純混合則を用いて計算を行った。しかし、前節にて述べたとおり、母合金である AZ61B 合金中において Al 原子の一部は  $\beta$  相 ( $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ ) として存在している。さらに、Fig.3-11 に示したように、この  $\beta$  相は熱処理を施すことで分解し、 $\alpha$ -Mg 母相中に固溶するため、CaO 粒子が直接接触しているのは Mg-Al 固溶体である。また、詳細は第4章にて述べるが、CaO の熱分解によって生じた Ca 原子についても  $\alpha$ -Mg 母相中に僅かながら固溶することが本研究により明らかになっている。すなわち、本研究において進行している反応は、次式として表現することが望ましい。



反応初期においては、CaO の熱分解によって生じた Ca 原子がすべて  $\alpha$ -Mg 母相中に固溶するため、反応(4)が進行しているものとみなせる。一方、さらに CaO の熱分解が進行し、固溶限を超えて Ca 原子が  $\alpha$ -Mg 母相に供給されると、 $\text{Al}_2\text{Ca}$  が生成し、系全体としては反応(5)が進行するとみなすことができる。そこで以下では、固溶体の自由エネルギーを考慮して、再度、標準自由エネルギー変化  $\Delta G^0$  を計算する。

一般に、置換型固溶体の自由エネルギーは次式で計算できる[14-17]。

$$G = G(\text{mix}) + G(\text{ent.}) + G(\text{inter.}) \quad (3-2)$$

ここで  $G(\text{mix})$  は、単純混合則に基づく合金の自由エネルギー(以下、単純混合則による項)であり、純金属 A, B からなる 2 元系合金を考えると、次式で与えられる。

$$G(\text{mix}) = G_A x_A + G_B x_B \quad (3-3)$$

$G_A$ ,  $G_B$  は純金属 A, B の 1mol あたりの自由エネルギーであり、以下の計算では Table 3-2 に示した標準ギブス自由エネルギーの値を用いる。 $x_A$ ,  $x_B$  はそれぞれのモル分率を示す。次に、式(3-2)における  $G(\text{ent.})$  は混合エントロピーによる項(以下、エントロピー項)であり、純金属 A, B からなる 2 元系合金では、一般に次式で計算される。

第3章 CaO を添加した Mg-Al 合金における  
Al-Ca 系化合物の固相合成挙動に係る熱力学的解析

$$G(\text{ent.}) = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (3-4)$$

固溶体が理想溶体とみなされる場合には、式(3-3)、式(3-4)の項のみで自由エネルギーを計算することが可能であるが、実際には理想溶体からのずれを考慮する必要がある。この溶体の混合によるエンタルピー変化  $\Delta H$  (以下、エンタルピー項) が式(3-2)における  $G(\text{inter.})$  であり、実際の溶体と理想溶体との自由エネルギーの差を表す。エンタルピー項  $\Delta H$  の計算には、一般に正則溶体近似が用いられ、純金属 A, B からなる 2 元系合金においては、次式で計算される。

$$G(\text{inter.}) = \Delta H_{AB} = \Omega_{AB} x_A x_B \quad (3-5)$$

$\Omega_{AB}$  は相互作用 (interaction) パラメータを表す。隣接する原子同士は相互作用力を持っており、原子 A と原子 B が相互に引きつけ合う場合には  $\Omega_{AB}$  は負の値となり、原子 A と原子 B は交互に並んで結晶格子を形づくる挙動を示す[14]。両原子の引きつけ合う力が非常に大きく、高い親和性を有する場合には、金属間化合物を形成する。一方、両原子が反発し合う場合には  $\Omega_{AB}$  は正の値となり、同種の原子同士が寄り集まる等の挙動を示すことが知られている[14]。

以上が二元系合金における固溶体の自由エネルギーであるが、本研究では前記の反応(4)、反応(5)に示すように、Mg-Al-Ca 三元系固溶体が形成される。一般に、純金属 A, B, C からなる三元系固溶体の正則溶体近似では、 $G(\text{mix})$ 、 $G(\text{ent.})$ 、 $G(\text{inter.})$  は次式で表される[15,16]。

$$G(\text{mix}) = G_A x_A + G_B x_B + G_C x_C \quad (3-6)$$

$$G(\text{ent.}) = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B + x_C \ln x_C) \quad (3-7)$$

$$G(\text{inter.}) = \Omega_{AB} x_A x_B + \Omega_{BC} x_B x_C + \Omega_{CA} x_C x_A \quad (3-8)$$

ここで  $\Omega_{AB}$ 、 $\Omega_{BC}$ 、 $\Omega_{CA}$  はそれぞれ A-B、B-C、C-A 二元系における相互作用パラメータである。単純正則溶体では相互作用パラメータは温度、組成に依存しない定数であるため、二元系の



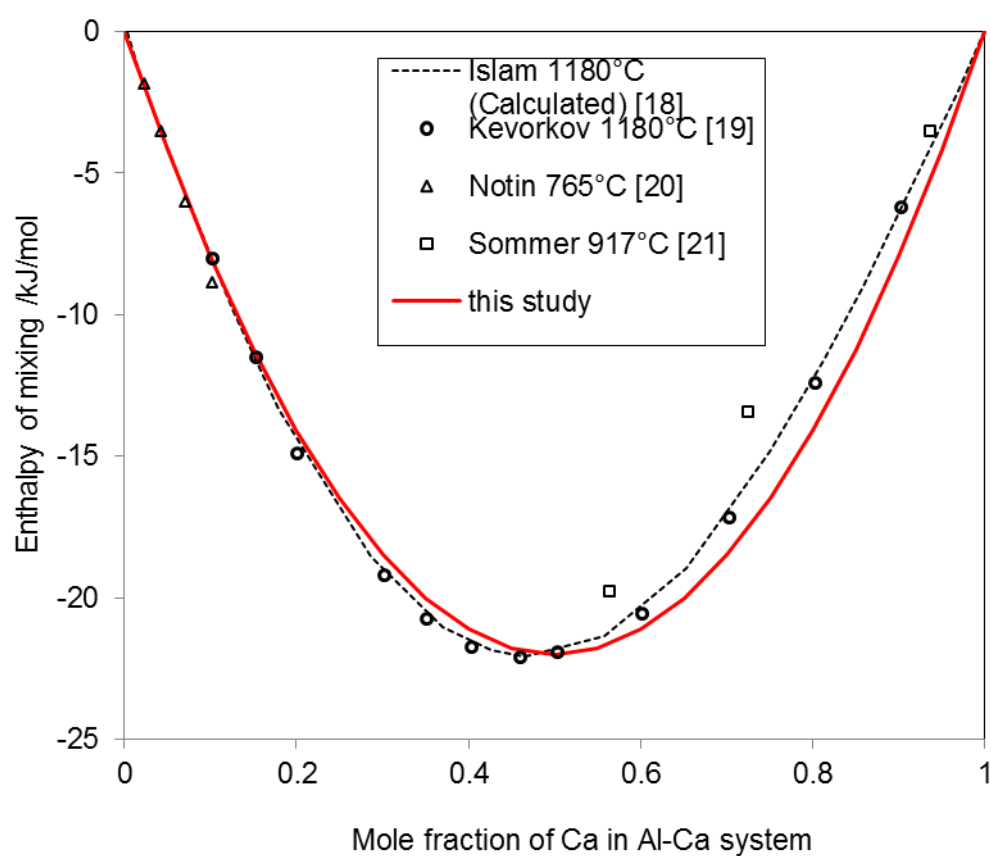
### 第3章 CaO を添加した Mg-Al 合金における Al-Ca 系化合物の固相合成挙動に係る熱力学的解析

相互作用パラメータを用いれば、三元系における任意の組成、温度での自由エネルギーを計算可能である[16]. すなわち、Mg-Al-Ca 三元系における相互作用パラメータ  $\Omega_{\text{Al-Ca}}$ ,  $\Omega_{\text{Mg-Ca}}$ ,  $\Omega_{\text{Mg-Al}}$  が明らかになれば、本研究において進行している反応(4), 反応(5)の標準自由エネルギー変化  $\Delta G^0$  を計算により算出することができる. そこで、以下では簡単のため正則溶体近似[16]を前提として、標準自由エネルギー変化  $\Delta G^0$  を計算することとする. なお、正則溶体近似は、最近接原子対の結合エネルギーのみを考慮するものであり、現実の合金は正則溶体とみなせるとは限らない. その場合、各相互作用パラメータは温度と組成に依存するため以下の議論が必ずしも成立しない点には留意が必要である.

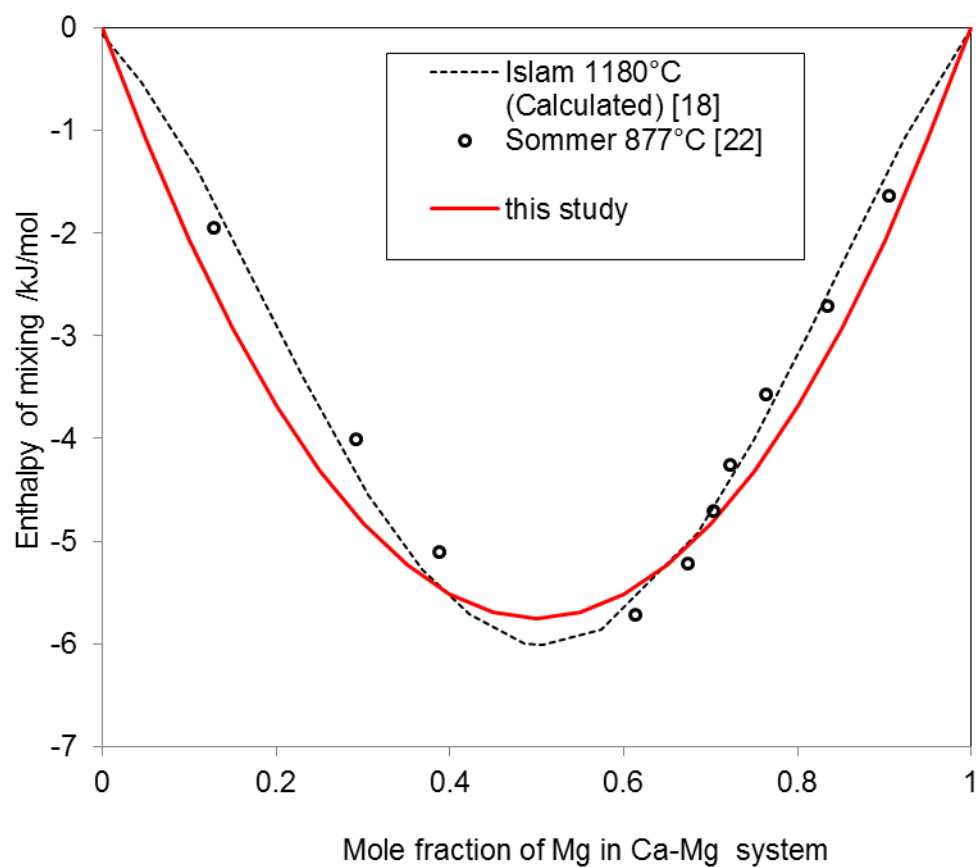
まず、相互作用パラメータ  $\Omega_{\text{Al-Ca}}$ ,  $\Omega_{\text{Mg-Ca}}$ ,  $\Omega_{\text{Mg-Al}}$  を計算する. 式(3-5)より、各相互作用パラメータは混合のエンタルピー変化  $\Delta H$  から計算することが可能である. これまで Al-Ca 系, Mg-Ca 系, Mg-Al 系における熱力学的解析については数多くの研究が実施されており、混合のエンタルピー変化についても実験あるいは計算結果が報告されている[18-26]. ここでは、これらの報告より引用した混合のエンタルピー変化をグラフにプロットして、式(3-5)の関係式によるグラフとの比較を通じて、各相互作用パラメータを決定した. 得られた相互作用パラメータを Table 3-3 に示す. この相互作用パラメータを用いて式(3-5)により再度、計算した Al-Ca 系, Mg-Ca 系, Mg-Al 系それぞれの混合のエンタルピー変化を Fig.3-21, Fig.3-22, Fig.3-23 にそれぞれ示す. Al-Ca 系, Mg-Ca 系においては、計算した混合のエンタルピー変化は引用した既報データ[18-22]と良い一致を示している. Fig.3-23 に示す Mg-Al 系については既報データにバラツキが認められるものの、Moser ら[23], Batalin ら[25]の報告結果とは良い一致を示しており、式(3-5)による正則溶体近似が妥当であることがわかる. また、相互作用パラメータがいずれも負の値を取ることから、Mg, Al, Ca 原子はそれぞれ相互に引きつけ合う力が働いている. とりわけ Al 原子と Ca 原子の相互作用パラメータは大きな負の値を示すことから、両原子の引きつけ合う力は非常に大きく、高い親和性を有する.

**Table 3-3** Interaction parameters of Al-Ca, Mg-Ca and Al-Mg system calculated from referenced data [18-26].

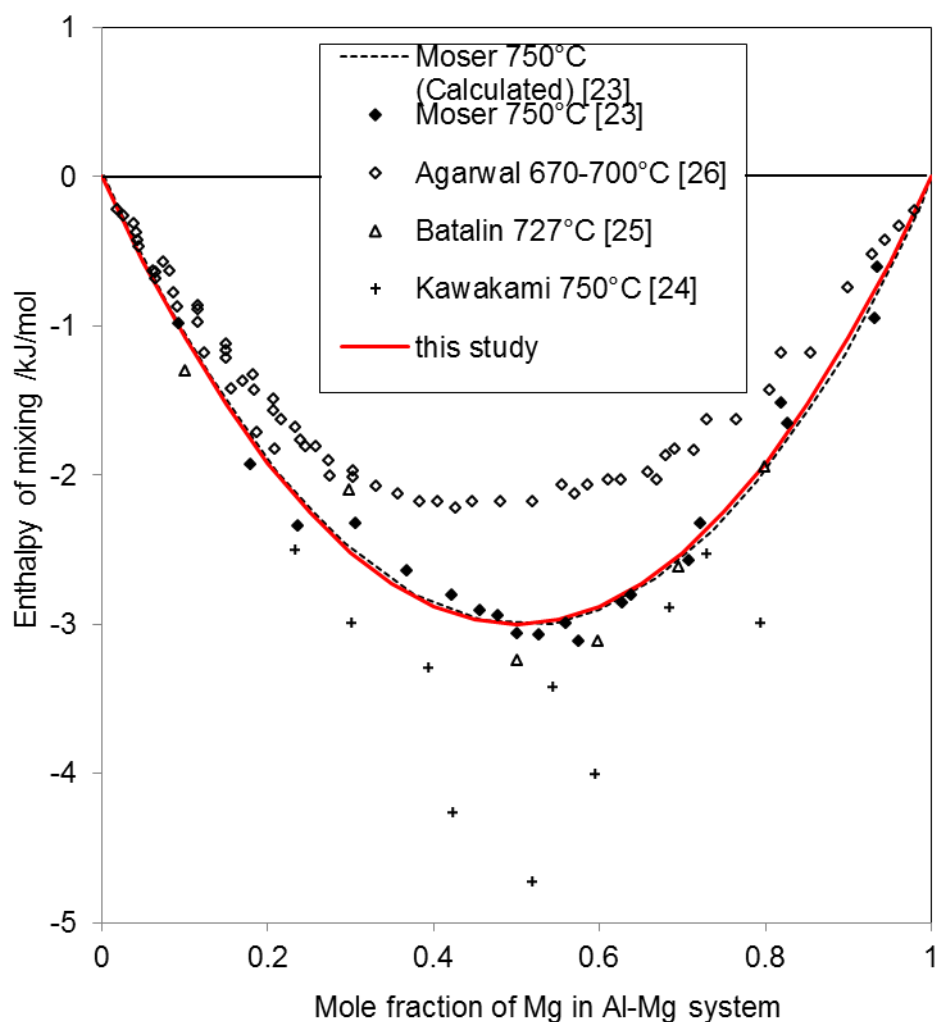
Alloy element	Interaction parameter [kJ/mol]
Al-Ca	-88.0
Mg-Ca	-23.0
Al-Mg	-12.0



**Fig.3-21** Enthalpy of mixing Al-Ca liquid.



**Fig.3-22** Enthalpy of mixing Ca-Mg liquid.



**Fig.3-23** Enthalpy of mixing Al-Mg liquid.

次に、Table 3-3 の相互作用パラメータと式(3-2)、式(3-6)、式(3-7)、式(3-8)を用いて、反応(4)および反応(5)の標準自由エネルギー変化  $\Delta G^0$  を計算する。計算にあたって以下のことを仮定する。まず、第2章において Table 2-1 に示したように、出発原料である AZ61B 合金チップには Mg, Al 以外にも Zn や Mn を始めとする元素が微量に含まれている。しかし Fig.3-11 を始めとするここまでの議論において、これらの微量元素による化合物形成への寄与が認められないことを踏まえて、簡単のために母合金は Mg-Al 二元合金と仮定する。このとき、Table 2-1 に示した AZ61B 合金チップの Mg および Al の含有量より計算すると、母合金は Mg-5.88at.%Al 合金とみなせる。次に、反応前に合金中に含まれる Al 原子はすべて  $\alpha$ -Mg

第3章 CaO を添加した Mg-Al 合金における  
Al-Ca 系化合物の固相合成挙動に係る熱力学的解析

母相中に均質に固溶しているものとする。Fig.3-11 に示したように AZ61B プリカーサ中には、Al 原子の一部が  $\beta$  相 ( $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ ) として存在しているが、 $\text{Al}_2\text{Ca}$  生成反応が始まる  $380^\circ\text{C}$  以上において  $\beta$  相は分解し、 $\alpha$ -Mg 母相中に固溶するためである。また、Fig.3-24 に示す  $450^\circ\text{C}$  での Mg-Al-Ca 系三元系状態図[27]より、Mg-5.88at.%Al における Ca 原子の固溶限は 0.02at.%とし、これを超える Ca 原子はすべて  $\text{Al}_2\text{Ca}$  の生成に寄与するものとする。なお、同図では文献[27]より引用した状態図に対して、Mg-5.88at.%Al の合金組成および Ca の固溶限を赤字で加筆して示したほか、各文言・表示等の一部変更を加えている。なお、本来、原子の固溶限は温度上昇に伴って増加する傾向があるが、ここでは簡単のため 0.02at.%で一定と仮定する。計算にあたって対象とするプリカーサは、Mg-5.88at.%Al 合金に 10.0vol%の CaO を添加した複合材料とする。また、Fig.3-20 の計算結果との比較を容易にするため、反応前の各物質のモル分率を一定とした状態で、熱分解に寄与した CaO が 1mol となるように各物質の物質量の調整を行った。

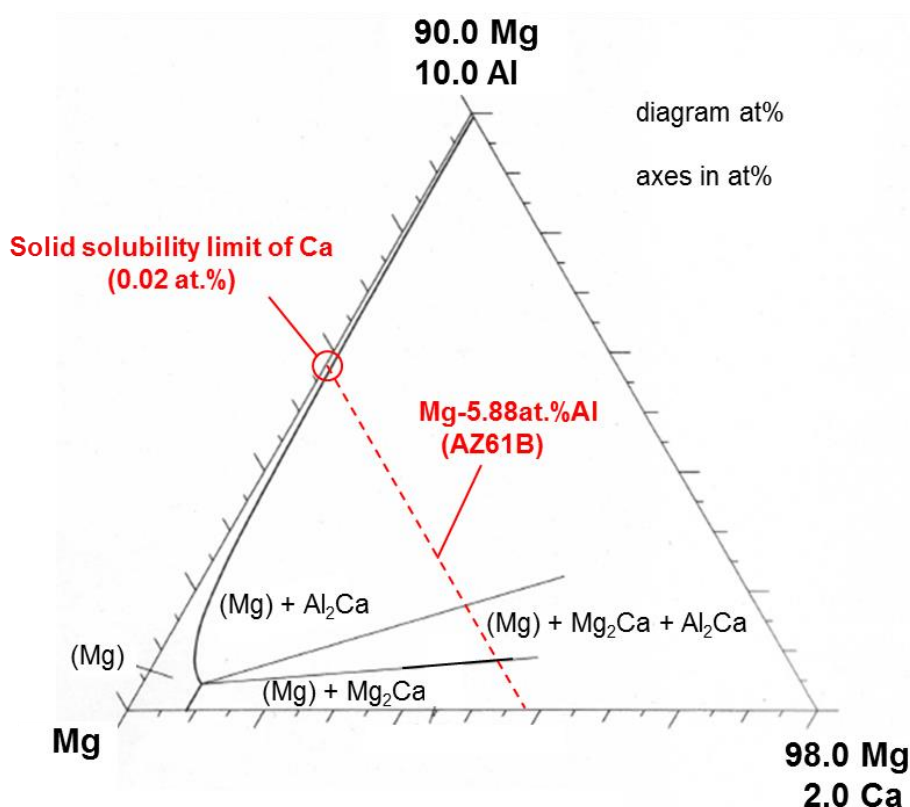


Fig.3-24 Isothermal section of Mg-Al-Ca ternary system in Mg-rich corner at  $450^\circ\text{C}$  [27].

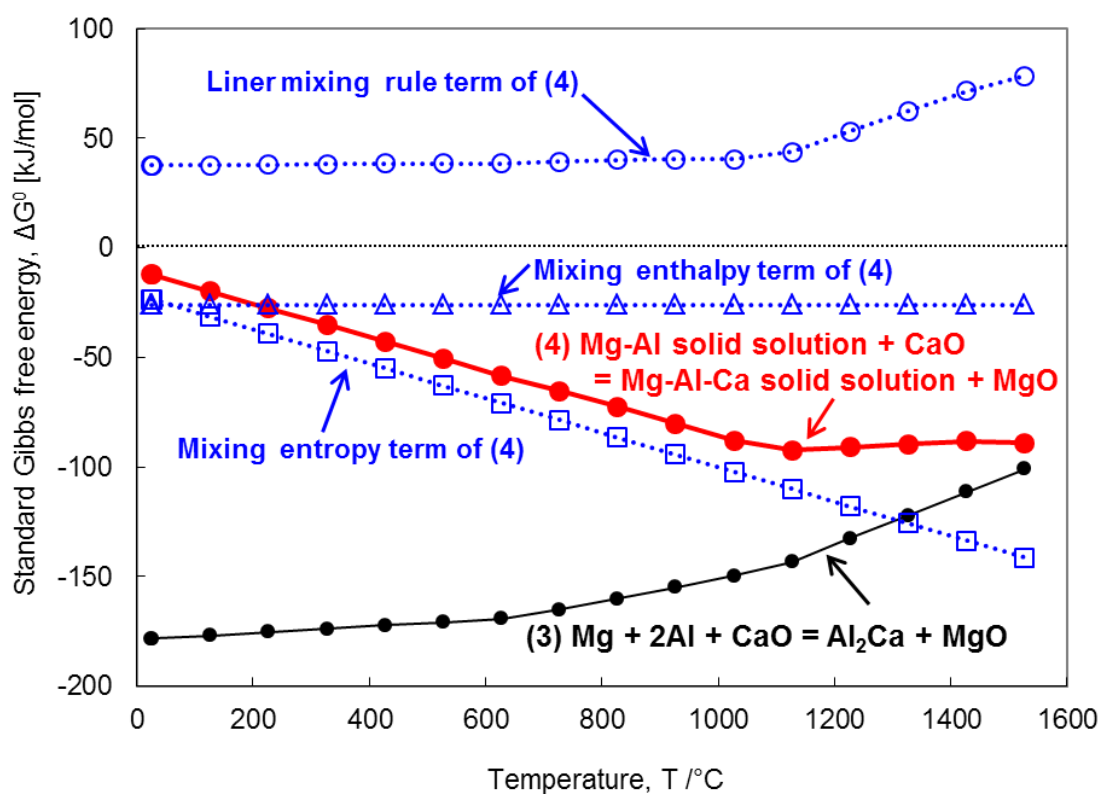
### 第3章 CaO を添加した Mg-Al 合金における Al-Ca 系化合物の固相合成挙動に係る熱力学的解析

以上の仮定のもとで、まず、CaO の熱分解によって生じた Ca 原子がすべて  $\alpha$ -Mg 母相中に固溶する反応(4)について考える。その際、 $\alpha$ -Mg 母相中には、固溶限である 0.02at.% の Ca 原子が固溶するまで CaO の熱分解が進行したと仮定して、反応前後の標準自由エネルギー変化  $\Delta G^0$  を計算する。熱分解に寄与した CaO を 1mol とすると、反応前後の各物質の物質量は Table 3-4 に示される値となる。本物質と式(3-2)、式(3-6)、式(3-7)、式(3-8)を用いて計算した、各温度における反応(4)の標準自由エネルギー変化  $\Delta G^0$  を Fig.3-25 に示す。同図には反応(4)の標準自由エネルギー変化の内訳として、単純混合則による項、エントロピー項、エンタルピー項の計算結果を併せて示した。また、427°C における計算結果を各項目別に Fig.3-26 に示す。Fig.3-25 によると、反応(4)の標準自由エネルギー変化  $\Delta G^0$  はすべての温度で負の値を示し、CaO の熱分解を伴う Ca 原子の  $\alpha$ -Mg 母相への固溶反応は熱力学的に進行しうる。また、標準自由エネルギー変化は温度の増加とともに小さくなり、高温ほど反応が進行しやすいと言える。これは主にエントロピー項の減少によるものである。Table 3-4 によると  $\alpha$ -Mg 母相には Ca が 1mol 固溶する一方で、 $\text{Al}_2\text{Ca}$  が生成しないことに起因して、Al 原子の固溶量は一定であるため固溶原子の総数は増加している。そのため、取りうる原子配置の組合せが増大し、エントロピー項の寄与は増大する。エントロピー項は式(3-7)に示したように温度に比例するため、温度増加に伴って反応(4)の標準自由エネルギー変化  $\Delta G^0$  は小さくなると考えられる。これは、Fig.3-26 に示すように、 $\alpha$ -Mg 固溶体の標準自由エネルギー変化のうち、エントロピー項が突出して大きな負の値を取ることから理解できる。一方、単純混合則による項はすべての温度で正の値を示す。これは CaO が MgO よりも熱力学的に安定であるためであり、Fig.3-20 において反応(1)が進行しないことと一致している。次に、エンタルピー項については、正則溶体近似を前提とする式(3-8)から自明であるように、温度によらず一定である。Fig.3-26 によると、Ca 原子の固溶量の増大に伴って Mg-Ca 間、Ca-Al 間の相互作用によりエネルギーが低下するために、エンタルピー項全体は負の値を示す。これは Table 3-4 に示

した各相互作用パラメータが負であることから明らかなように, Ca 原子は Mg 原子及び Al 原子と引きつけ合う性質を有していることに起因している. そのため, Fig.3-25 に見るように, エントロピー項とエンタルピー項の合計値の絶対値が, 単純混合則による項よりも大きくなり, その結果, 反応(4)の標準自由エネルギー変化  $\Delta G^0$  はすべての温度域で負の値を示した.

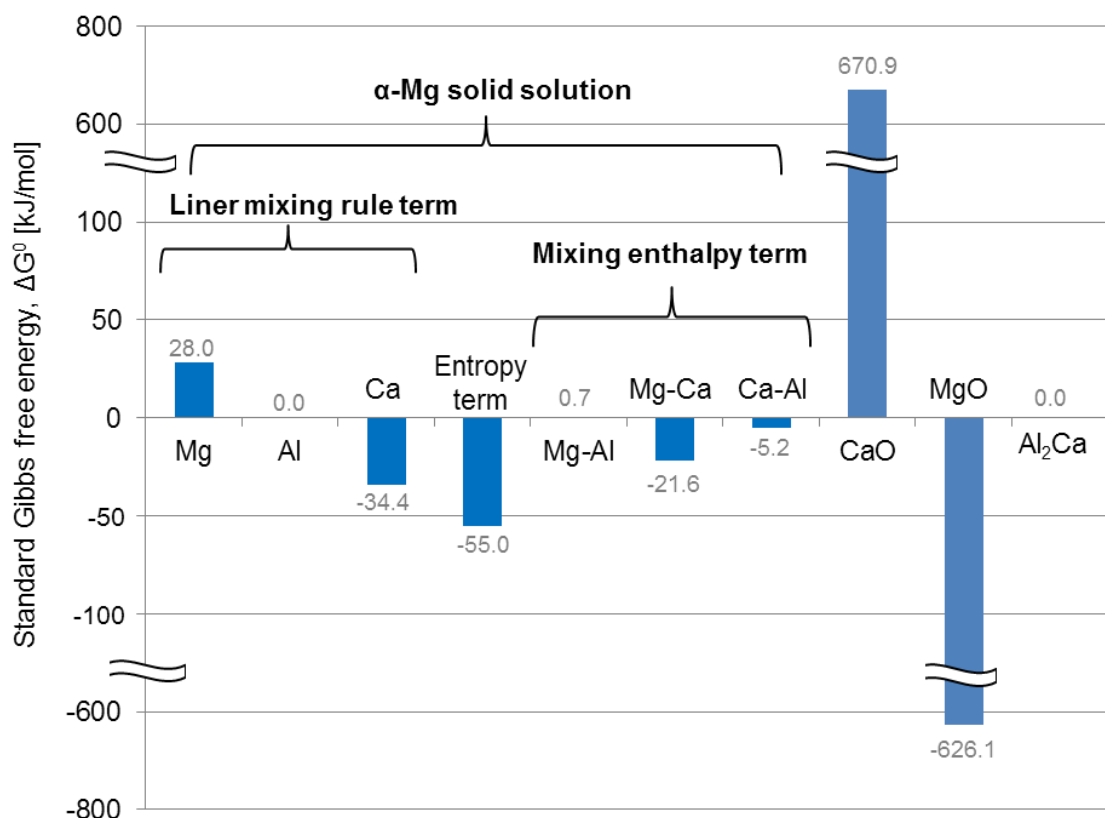
**Table 3-4** Chemical compositions of Mg-Al-CaO precursor before/after reaction  
(4) used for calculation of standard Gibbs free energy ( $\Delta G^0$ ).

[mol]	Mg solid solution			CaO	MgO	Al <sub>2</sub> Ca
	Mg	Al	Ca			
Before reaction	4705.76	294.24	0.00	455.49	0.00	0.00
After reaction	4704.76	294.24	1.00	454.49	1.00	0.00



**Fig.3-25** Changes in standard Gibbs free energy ( $\Delta G^0$ ) of chemical reaction (4) in Mg-Al-CaO system.

第3章 CaO を添加した Mg-Al 合金における  
Al-Ca 系化合物の固相合成挙動に係る熱力学的解析



**Fig.3-26** Changes in standard Gibbs free energy ( $\Delta G^0$ ) of each term in chemical reaction (4) at 427°C .

次に、さらに CaO の熱分解が進行し、固溶限を超えて Ca 原子が α-Mg 母相に供給された場合について考える。この場合、固溶限を超えた Ca 原子は  $\text{Al}_2\text{Ca}$  として析出することにより、反応(5)が進行する。このとき、前節の Fig.3-11(e)によると 10.0vol%CaO 添加材において 500°C 以下の熱処理後に未反応の CaO が残留していたことを考慮して、全 CaO 添加量 (10.0vol%) の 10% が熱分解した場合を対象として、反応前後の標準自由エネルギー変化  $\Delta G^0$  を計算する。熱分解に寄与した CaO を 1mol とすると、反応前後の各物質の物質量は Table 3-5 に示す値となる。本物質を用いて計算した、各温度における反応(5)の標準自由エネルギー変化  $\Delta G^0$  を Fig.3-27 に、そのうち 427°C における計算結果を各項目別に Fig.3-28 にそれぞれ示す。なお、ここでは熱分解に寄与した CaO を 1mol としているため、系全体の物質量は

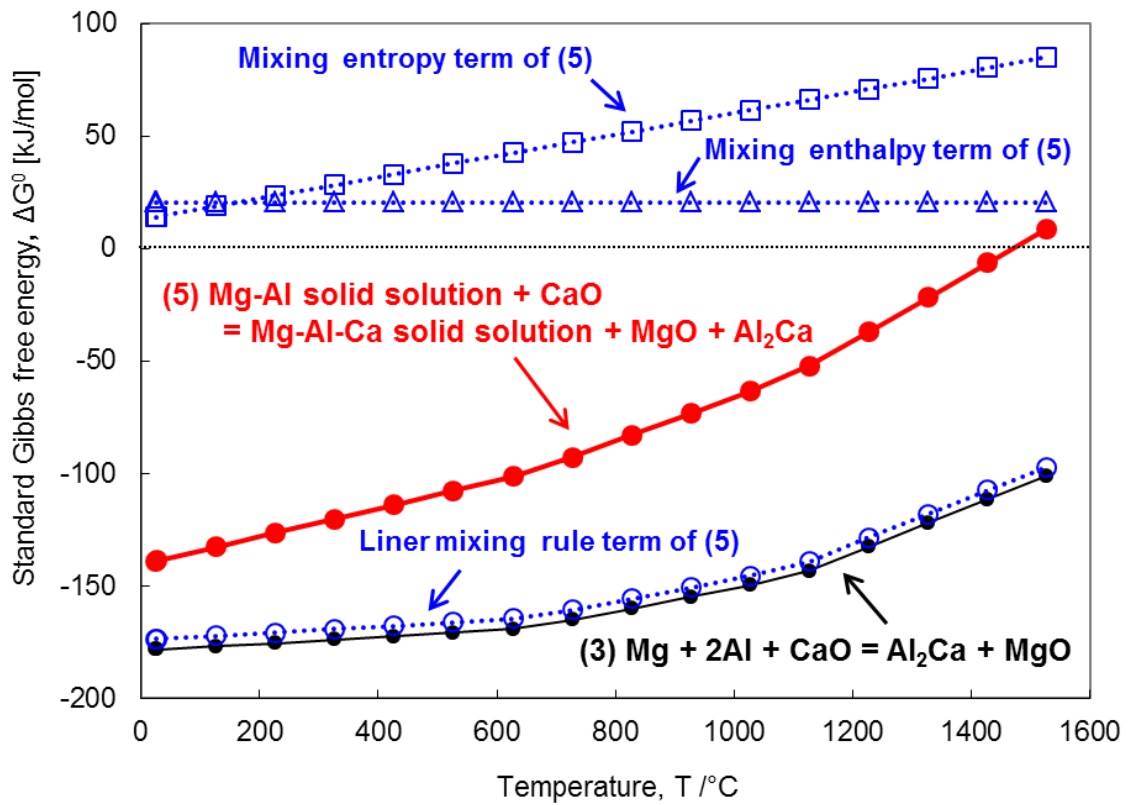


### 第3章 CaO を添加した Mg-Al 合金における Al-Ca 系化合物の固相合成挙動に係る熱力学的解析

先の Table 3-4, Fig.3-25, Fig.3-26 の結果とは異なる点に留意が必要である。Fig.3-27 によると、反応(5)の標準自由エネルギー変化は常温から 1427°C までの広い温度域で負の値を示し、本反応は熱力学的に進行しうる反応である。しかし、その値は前述の固溶のみの場合と大きく異なる傾向を示す。まず、単純混合則による項は、すべての温度において大きな負の値を示す。Fig.3-28 によると、 $\text{Al}_2\text{Ca}$  の生成が標準自由エネルギー変化の減少に大きく寄与しており、 $\text{Al}_2\text{Ca}$  が熱力学的に非常に安定な化合物であることは明らかである。また、Fig.3-27 によると、単純混合則による項は、反応(3)の標準自由エネルギーとほぼ同様の値となる一方で、僅かに大きな値を示す。この両者の差異は Ca 原子の固溶によるものと考えられる。Table 3-5 に示すように、反応後には 0.02at.% の Ca が固溶しているが、単純混合則を考えた場合、この Ca 原子は金属 Ca 単体として存在しているものとして計算される。これに対して反応(3)では、CaO の熱分解により生じた Ca 原子はすべて  $\text{Al}_2\text{Ca}$  の生成に寄与するものとして計算されるため、両者には僅かに差異が生じた。次に、Fig.3-27, Fig.3-28 によるとエントロピー項はすべての温度において正の値を示している。これは Table 3-5 に見るように、Ca 原子が固溶限(0.02at.%)までしか固溶していない一方で、 $\text{Al}_2\text{Ca}$  の生成により  $\alpha\text{-Mg}$  母相中における Al 原子の固溶量が減少するために、取りうる原子配置の組合せが減少することに起因する。式(3-7)よりエントロピー項が温度に比例して増加することを主たる要因として、反応(5)の標準自由エネルギー変化は温度とともに増大する。最後に、エンタルピー項も正の値を示すが、これも Al 原子の固溶量が減少することに起因する結果である。Table 3-3 に示した Mg-Al 間の相互作用パラメータが負であることから明らかなように、Al 原子と Mg 原子が相互に引きつけ合う性質を有することに起因する。以上の結果より、エンタルピー項とエントロピー項が正の値を示す一方で、熱力学的に安定な  $\text{Al}_2\text{Ca}$  の生成によって単純混合則による項が非常に大きな負の値を示すため、反応(5)の標準自由エネルギー変化  $\Delta G^0$  は常温から 1427°C までの広い温度域で負の値を示した。

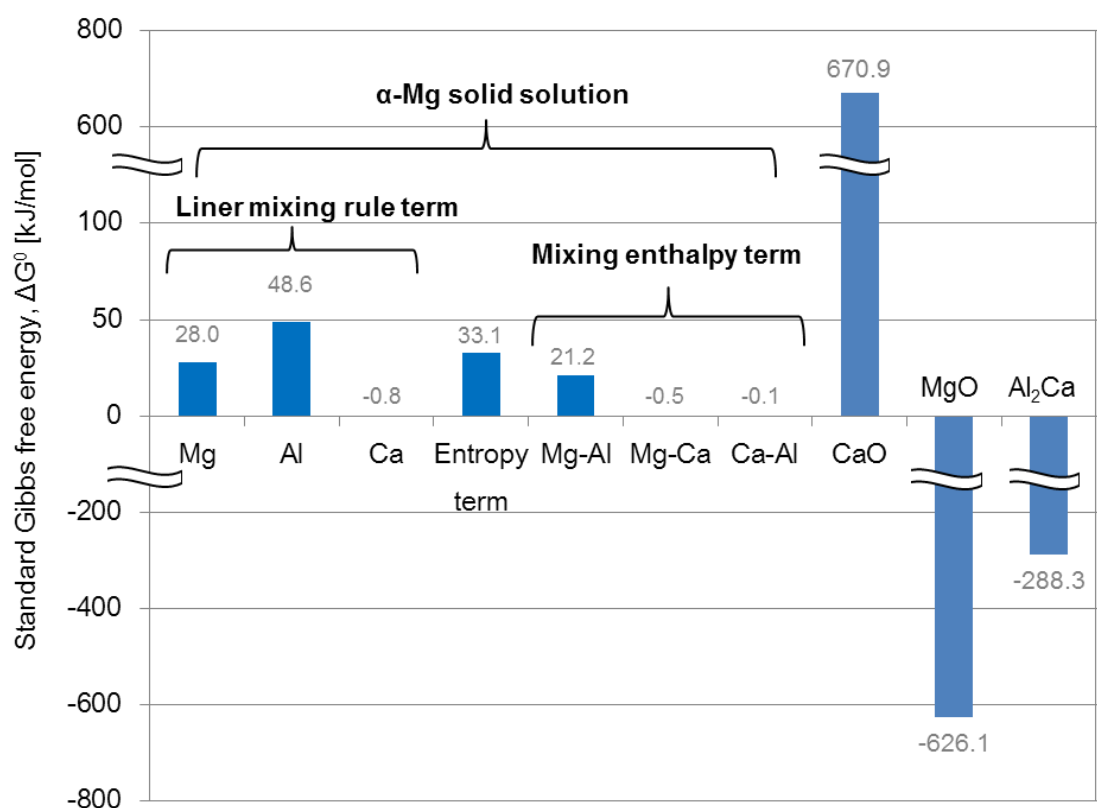
**Table 3-5** Chemical compositions of Mg-Al-CaO precursor before/after reaction (5) used for calculation of standard Gibbs free energy ( $\Delta G^0$ ).

[mol]	Mg solid solution			CaO	MgO	Al <sub>2</sub> Ca
	Mg	Al	Ca			
Before reaction	103.31	6.46	0.00	10.00	0.00	0.00
After reaction	102.31	4.50	0.02	9.00	1.00	0.98



**Fig.3-27** Changes in standard Gibbs free energy ( $\Delta G^0$ ) of chemical reaction (5) in Mg-Al-CaO system.

第3章 CaO を添加した Mg-Al 合金における  
Al-Ca 系化合物の固相合成挙動に係る熱力学的解析



**Fig.3-28** Changes in standard Gibbs free energy ( $\Delta G^0$ ) of each term in chemical reaction (5) at 427°C .

以上の考察より、原子の固溶の影響を考慮した反応(4)および反応(5)のいずれにおいても、標準自由エネルギー変化は負の値を示し、CaO の熱分解反応は熱力学的に進行しうる反応であることが明らかとなった。その際、反応(4)においては Ca 原子の  $\alpha$ -Mg 母相中への固溶によるエントロピー項とエンタルピー項の増大が系全体の安定化に寄与する一方で、反応(5)においては熱力学的に非常に安定な  $\text{Al}_2\text{Ca}$  の生成が主たる因子として作用するものと考える。

### 3.4 結言

本章では、本研究が提案する材料創製方法に基づき、CaO 粒子の熱分解を利用した  $\text{Al}_2\text{Ca}$  金属間化合物粒子の固相合成の可能性について検証を行うとともに、CaO 粒子の分散形態および添加量が  $\text{Al}_2\text{Ca}$  合成挙動とその析出形態に与える影響について実験的に調査した。また、上記の反応における標準自由エネルギー変化を計算することにより、金属酸化物の中で最も安定である CaO の熱分解機構を熱力学的に考察した。その結果、以下の知見を得た。

- (1) 粉末冶金法を用いて AZ61B 合金チップに CaO 粒子を添加した複合材料に熱処理を施した結果、CaO 粒子は熱分解され、 $\text{Al}_2\text{Ca}$  金属間化合物が生成することが明らかとなった。その際、ECABMA 加工を適用して CaO 粒子を素材中に微細に分散させることで、固相合成によって析出する  $\text{Al}_2\text{Ca}$  相が微細粒子として均一に分散することを見出した。
- (2) CaO 添加量が 2.5～10.0 vol% のプリカーサに対して種々の熱処理を施すことで、すべてのプリカーサにおいて CaO 粒子が熱分解し、 $\text{Al}_2\text{Ca}$  が粒子状に析出することを確認した。CaO 添加量が多いほど  $\text{Al}_2\text{Ca}$  の生成は顕著となる一方で、添加量が 2.5 vol% の場合には 500℃ 以下の固相反応ではその生成が確認されないなど、その反応性は CaO 添加量によって異なることが確認された。その結果、CaO 添加量および熱処理温度の適正化により、 $\text{Al}_2\text{Ca}$  粒子の析出量を制御できる可能性が示唆された。
- (3) 熱力学的な考察により、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、 $\text{Al}_2\text{Ca}$  と MgO を生成することを確認した。反応初期段階では、 $\alpha$ -Mg 固溶体の自由エネルギーのうち主にエンタルピー項、エントロピー項の減少によって系の標準自由エネルギー変化が負となる結果、CaO の熱分

### 第3章 CaO を添加した Mg-Al 合金における Al-Ca 系化合物の固相合成挙動に係る熱力学的解析

解が進行し、そこで生じたCa原子は $\alpha$ -Mg母相に固溶した。一方、固溶限を超えるCa原子が $\alpha$ -Mg母相に供給されると、熱力学的に非常に安定な $\text{Al}_2\text{Ca}$ が生成することにより反応の標準自由エネルギー変化は負となり、本反応が熱力学的に起こりうる反応であることが明らかとなった。

### 参考文献

- [1] 長崎誠三, 平林眞編著: 二元合金状態図集, アグネ技術センター出版 (2001) 25.
- [2] Q. A. Zhang, Q. Y. Hou, H. Y. Wu: Hydrogen-induced phase decomposition of  $\text{Ca}_8\text{Al}_3$  intermetallic compound, *Materials Letters*, 59 (2005) 701-704.
- [3] Q. A. Zhang, W. M. Yang, T. Z. Si: Composition range and hydrogen-induced decomposition of  $\text{Ca}_4\text{Al}_3\text{Mg}$ , *Materials Letters*, 61 (2007) 2707-2710.
- [4] Tomasz Rzychoń, Bartosz Chmiela: The influence of tin on the microstructure and creep properties of a Mg-5Al-3Ca-0.7Sr-0.2Mn magnesium alloy, *Solid State Phenomena*, 191 (2012) 151-158.
- [5] A. Suzuki, N.D. Saddock, J.W. Jones, T.M. Pollock: Structure and transition of eutectic  $(\text{Mg},\text{Al})_2\text{Ca}$  Laves phase in a die-cast Mg-Al-Ca base alloy, *Scripta Materialia*, 51 (2004) 1005-1010.
- [6] A. Suzuki, N.D. Saddock, J.W. Jones, T.M. Pollock: Solidification paths and eutectic intermetallic phases in Mg-Al-Ca ternary alloys, *Acta Materialia*, 53 (2005) 2823-2834.
- [7] Yu Zhong, Jing Liu, Ron A. Witt, Yong-ho Sohn, Zi-Kui Liu:  $\text{Al}_2(\text{Mg},\text{Ca})$  phases in Mg-Al-Ca ternary system: First-principles prediction and experimental identification, *Scripta Materialia*, 55 (2006) 573-576.
- [8] A. Suzuki, N.D. Saddock, J.W. Jones, T.M. Pollock: Phase Equilibria in the Mg-Al-Ca Ternary System at 773 and 673 K, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 37A (2006) 975.
- [9] A. Janz, J. Grobner, H. Cao, J. Zhu, Y.A. Chang, R. Schmid-Fetzer: Thermodynamic modeling of the Mg-Al-Ca system, *Acta Materialia*, 57 (2009) 682-694.
- [10] D. Kevorkov, M. Medraj, Jian Li, E. Essadiqi, P. Chartrand: The 400°C isothermal

第3章 CaO を添加した Mg-Al 合金における  
Al-Ca 系化合物の固相合成挙動に係る熱力学的解析

section of the Mg-Al-Ca system, *Intermetallics*, 18 (2010) 1498-1506.

[11] I. Barin, O. Knacke, O. Kubaschewski: *Thermochemical properties of Inorganic Substances*, Springer-Verlag (1973).

[12] Ottmar Knacke, Oswald Kubaschewski, Klaus Hesselmann: *Thermochemical properties of Inorganic Substances*, Second Edition, Springer-Verlag (1991).

[13] 日本鉄鋼協会編: 第3版 鉄鋼便覧 基礎, 丸善 (1981).

[14] 高木節雄, 津崎兼彰: 材料組織学, (株)朝倉書店 (2000).

[15] 西沢泰二, 長谷部光弘: 鉄合金の状態図のコンピュータ解析 (1), 鉄と鋼, 67, 11 (1981) 1887-1898.

[16] 長谷部光弘, 西沢泰二: 最近の状態図に関する研究 -コンピュータによる状態図の計算-, 日本金属学会会報, 11, 12 (1972) 879-891.

[17] 西谷滋人: 固体物理の基礎 - 材料がわかる量子力学と熱統計力学, 森北出版株式会社 (2006).

[18] F. Islam, M. Medraj: *Thermodynamic Modeling of Mg-Ca and Al-Ca Binary Systems*, CSME 2004 Forum 921.

[19] D. Kevorkov, R. Schmid-Fetzer, A. Pisch, F. Hodaj, C. Colinet: The Al-Ca system, Part 2: Calorimetric Measurements and Thermodynamic Assessment, *Z. Metallkunde*, 92 (2001) 953-958.

[20] M. Notin, J. C. Gachon, J. Hertz: Enthalpy of formation of  $\text{Al}_4\text{Ca}$  and  $\text{Al}_2\text{Ca}$  and of the liquid alloys (aluminum+calcium), *Journal of Chemical Thermodynamics*, 14, 5 (1982) 425-434.

[21] F. Sommer, J.J. Lee, B. Predel: Thermodynamic investigations of liquid Al-Ca, Al-Sr, Mg-Ni and Ca-Ni alloys, *Zeitschrift für Metallkunde*, 74, 2 (1983) 100-104.



第3章 CaO を添加した Mg-Al 合金における  
Al-Ca 系化合物の固相合成挙動に係る熱力学的解析

- [22] F. Sommer, B. Predel, D. Assmann: Thermodynamic Investigation of Liquid Alloys in the systems Mg-Ca, Mg-Sr, and Mg-Ba, *Zeitschrift für Metallkunde*, 68, 5 (1977) 347-349.
- [23] Z. Moser, W. Zakulski, K. Rzyman, W. Gasior, Z. Panek, I. Katayama, T. Matsuda, Y. Fukuda, T. Iida, Z. Zajackowski, J. Botor: New Thermodynamic Data for Liquid Aluminum-Magnesium Alloys from emf, Vapor Pressures, and Calorimetric Studies, *Journal of Phase Equilibria*, 19, 1 (1998) 38.
- [24] M. Kawakami: The heat of mixing in molten metals, *Science Reports of the Tohoku Imperial University, Series 1: Mathematics, Physics, Chemistry*, 19 (1930) 521-549.
- [25] G.I. Batalin, V.E. Sokolskij, T.B. Shimanskaja: *Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal*, 37 (1971) 397-39.
- [26] Renu Agarwal, Ferdinand Sommer: Calorimetric measurements of liquid Al-Mg alloys, *Zeitschrift für Metallkunde*, 82 (1991) 118-120.
- [27] G. Petzow, G. Effenberg: Ternary Alloys, *A Comprehensive Compendium of Evaluated Constitutional Data and Phase Diagrams*, 3, Verlagsgesellschaft, Weinheim (1990) 614.

## 第4章 Mg-Al合金におけるCaOの熱分解に伴う Al-Ca系化合物の固相合成機構の解明

### 4.1 緒言

前章では、Mg-Al合金中に均一に分散したCaO粒子の熱分解を利用し、固相合成により微細な $\text{Al}_2\text{Ca}$ 金属間化合物粒子が均一分散するMg基複合材料に係る基本製法について報告した。また、反応前後の標準自由エネルギー変化を計算することで、CaO粒子の熱分解とそれに伴う $\text{Al}_2\text{Ca}$ 及び $\text{MgO}$ の固相合成反応が熱力学的に起こりうることを明らかにした。その一方で、Fig.3-20, Fig.3-27によると、上記の反応の標準自由エネルギー変化は常温から1427°Cまでの広い温度域において負の値を示し、この反応が熱力学的には常温でも進行することが示唆された。しかしながら、実験的解析結果によると $\text{Al}_2\text{Ca}$ の生成は熱処理過程で進行し、CaO添加量が少ないほどより高温での熱処理が必要である。とりわけ、CaO添加量が2.5vol%の場合には500°C以下の固相反応ではその生成は進行せず、その反応性はCaO添加量によって異なることが確認された。前記の熱力学的解析結果だけではこうした反応性を説明することができない。

そこで本章では、Mg-Al合金中にCaO粒子が分散した状態で熱処理を施した際の、 $\text{Al}_2\text{Ca}$ を始めとするAl-Ca系金属間化合物の固相合成機構の解明を目的とする。具体的にはまず、 $\text{Al}_2\text{Ca}$ 固相合成反応の素反応と進行過程を解明するため、熱処理初期段階におけるCaO粒子近傍の $\alpha$ -Mg母相および中間生成物相の組織構造解析を行う。その結果、CaO粒子の熱分解によって生じたCa原子とAZ61B母合金に含まれるAl原子が $\alpha$ -Mg母相中に固溶・拡散することによって、Al-Ca系化合物を形成するという反応の進行機構を明らかにする。次いでこの解析結果に基づき、3.2節において報告した異なる添加量のCaO粒子を含むプリカーサにおける $\text{Al}_2\text{Ca}$ 相の生成挙動について、Al原子およびCa原子の固溶による $\alpha$ -Mg母相の結晶構造(面間隔)の変化に着目して再整理する。その結果より、Al-Ca系化合物の生成挙動は、

## 第4章 Mg-Al 合金における CaO の熱分解に伴う Al-Ca 系化合物の固相合成機構の解明

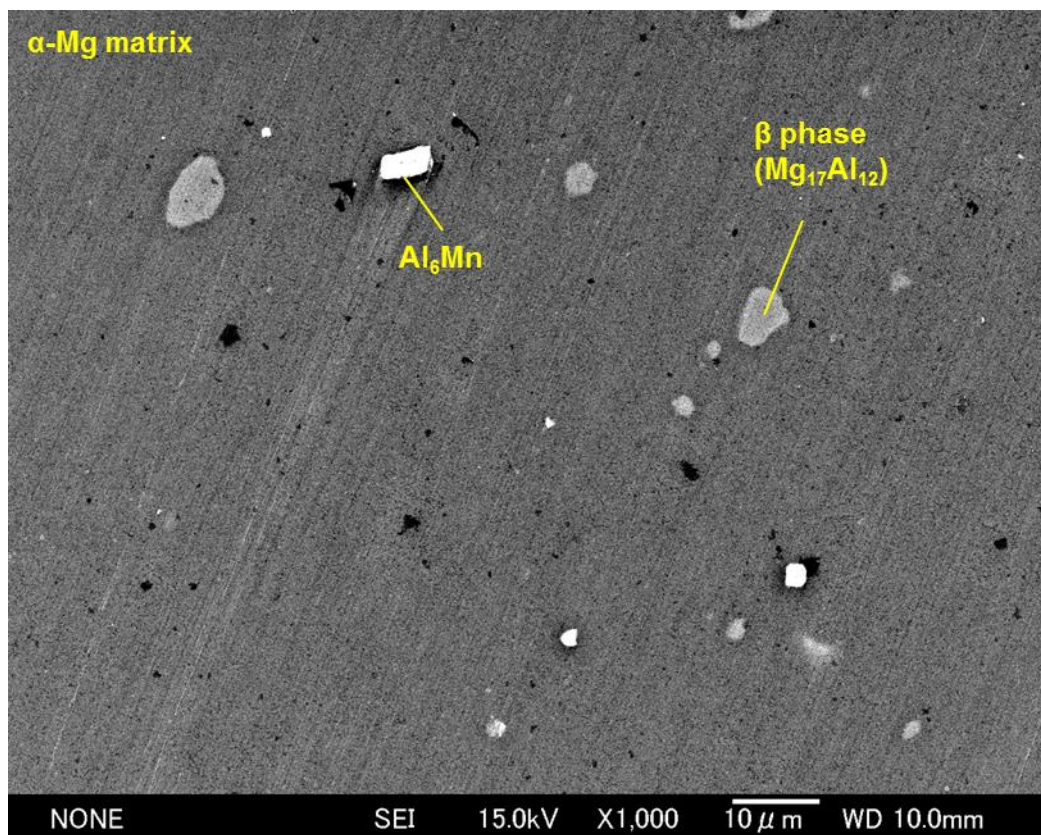
CaO粒子の熱分解に伴う $\alpha$ -Mg母相へのCa原子の供給量に依存しており、それゆえに $\alpha$ -Mg母相中の元素固溶量によって整理できることを明らかにする。さらに、これらの知見に基づいて、CaO粒子の熱分解に伴う $\alpha$ -Mg母相中へのCa原子の供給量の適正化を通じて、CaO添加量が2.5~10.0vol%のいずれのプリカーサでもAl-Ca系化合物粒子を固相合成可能であることを立証すべく、熱処理時間と組織構造の関係を調査する。最後に、上記の固相合成プロセスにおいて生成が確認された $\text{Al}_2\text{Ca}$ および $(\text{Mg},\text{Al})_2\text{Ca}$ の二種類の金属間化合物について、合成反応の進行とともに生成相が変化する要因を理論的に考察するとともに、その反応モデルを提案する。

### 4.2 CaO熱分解の反応初期段階における素反応解析

本節では、複合プリカーサに対して熱処理を施した際の、 $\text{Al}_2\text{Ca}$  固相合成過程での素反応と中間相の生成機構について、反応初期段階における組織構造解析により明らかにする。これに先立ち、まずは、複合プリカーサ中の  $\alpha$ -Mg 母相の構造を明らかにするため、CaO 粒子を添加していない AZ61B 合金チップによるプリカーサの組織構造について調査する。AZ61B 合金チップに対して ECABMA 加工を適用し、プリカーサを作製した。得られたプリカーサの SEM による組織観察結果を Fig.4-1 に示す。AZ61B 合金素地中には、原材料由来の  $\beta$  相 ( $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ ) および  $\text{Al}_6\text{Mn}$  粒子の存在が確認できる。 $\beta$  相の直径は 2~10 $\mu\text{m}$  程度である。同試料の  $\alpha$ -Mg 母相の EPMA による元素分析結果を Table 4-1 に示す。 $\alpha$ -Mg 母相の Al 組成は 4.7at%(5.17wt%)である。これは第2章において Table 2-1 に示したように、原材料である AZ61B 合金チップに含まれる全 Al 組成(6.41wt.%)の 80.7%に相当する。残りの 19.3%が前記の  $\beta$  相( $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ )および  $\text{Al}_6\text{Mn}$  相の生成に寄与しているものと考えられる。文献[1]より引用した Mg-Al 二元系状態図を Fig.4-2 に示す。同図では引用した状態図に対して各文言・表示等の一部修正を加えている。同図によると、 $\alpha$ -Mg 母相への Al 原子の固溶限は

#### 第4章 Mg-Al 合金における CaO の熱分解に伴う Al-Ca 系化合物の固相合成機構の解明

100°C 以下において 1at% 以下であることから、上記の 4.7at% の Al 原子は過飽和固溶体を形成していることが推測される。そこで、同試料に対して真空中にて、200°C で 24h の時効熱処理を施し、その組織構造変化を調査した。時効熱処理前後の XRD 結果を Fig.4-3 に示す。時効熱処理後には  $\beta$  相 ( $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ ) のピークがより顕著に検出される。Fig.4-4(a) に示す時効熱処理後の SEM 観察結果によると、Fig.4-1 に観察された直径 2~10 $\mu\text{m}$  の  $\beta$  相 (Coarse  $\beta$  phase) の他に、直径 1 $\mu\text{m}$  以下の微細な化合物 (Fine intermetallic) が析出していることが観察される。Fig.4-4(b) によると本化合物は Mg 原子と Al 原子からなる化合物である。先の XRD 結果を踏まえると、本析出物が  $\beta$  相であることは明らかであり、200°C での時効熱処理によって  $\alpha$ -Mg 母相中に過飽和に固溶していた Al 原子が  $\beta$  相として析出したことがわかる。以上より、ECABMA 加工により作製したプリカーサの  $\alpha$ -Mg 母相には 4.7at% の Al 原子が固溶しており、過飽和固溶体を形成していることが明らかとなった。

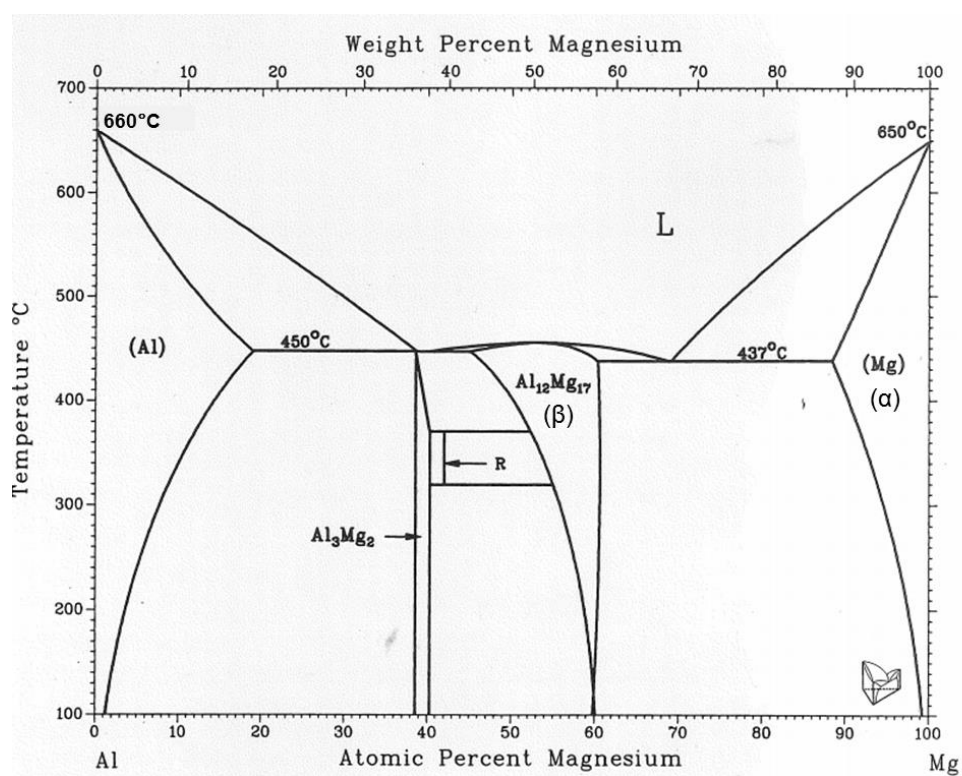


**Fig.4-1** SEM observation on AZ61B precursor with no CaO particle in as-processed state (before heat treatment).

第 4 章 Mg-Al 合金における CaO の熱分解に伴う  
Al-Ca 系化合物の固相合成機構の解明

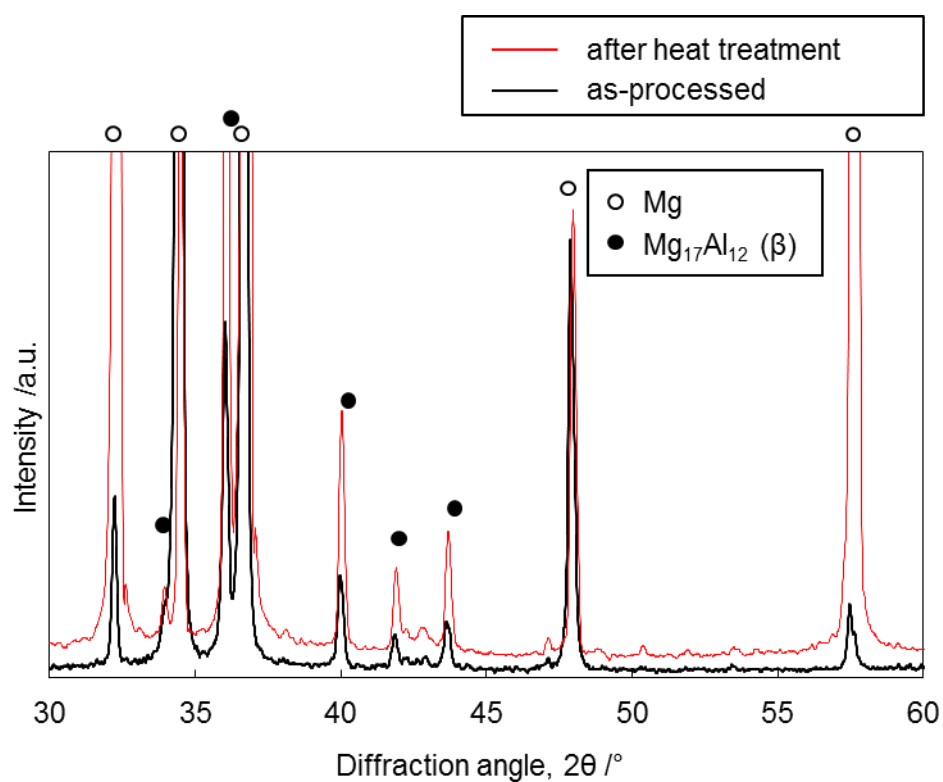
**Table 4-1** Chemical compositions of  $\alpha$ -Mg matrix in AZ61B precursor with no CaO particle in as-processed state.

Element (at%)	Al	O	Zn	Mn	Mg	total
$\alpha$ -Mg matrix	4.70	0.27	0.26	0.03	94.74	100.00



**Fig.4-2** Mg-Al binary equilibrium phase diagram [1].

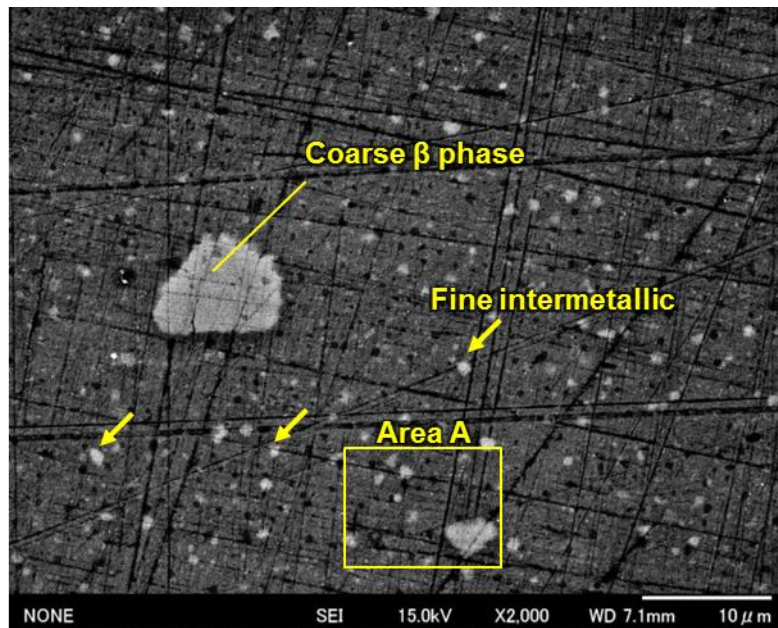
第4章 Mg-Al 合金における CaO の熱分解に伴う  
Al-Ca 系化合物の固相合成機構の解明



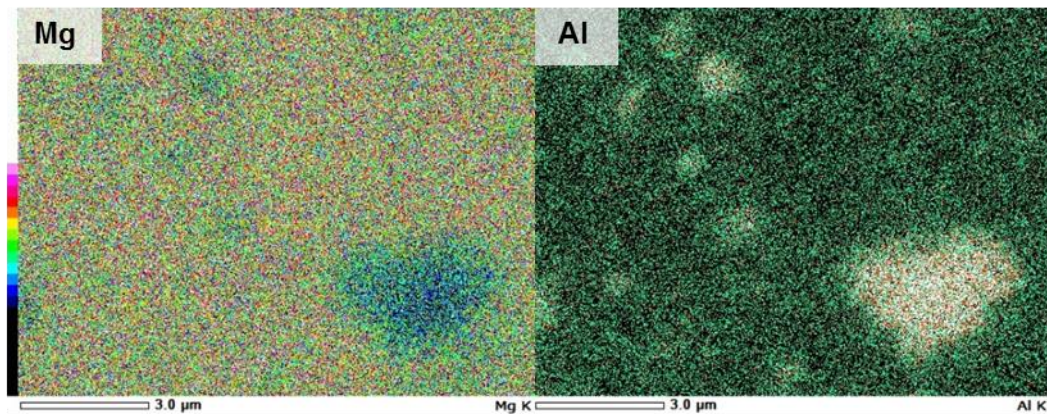
**Fig.4-3** XRD patterns of AZ61B precursors with no CaO particle in as-processed state and after aging heat treatment at 200°C for 24h in vacuum.



第4章 Mg-Al 合金における CaO の熱分解に伴う  
Al-Ca 系化合物の固相合成機構の解明



(a) SEM observation



(b) EDS mapping analysis of the area A in (a).

**Fig.4-4** SEM-EDS analysis results of AZ61B powder precursor with no CaO particle after aging heat treatment at 200°C for 24h in vacuum; SEM observation (a) and EDS mapping analysis of the area A (b).

次に、複合プリカーサに対して熱処理を施した際の、 $\text{Al}_2\text{Ca}$  固相合成過程での素反応と中間相の生成機構について説明する。AZ61B 合金チップに CaO 粒子を 10.0vol% 添加したプリカーサに対して、Ar ガス雰囲気中で、500°C にて熱処理を施した。熱処理時間は 0min, 5min, 10min, 1h および 4h とした。保持時間 0min は昇温後保持せず、直ちに降温を開始し



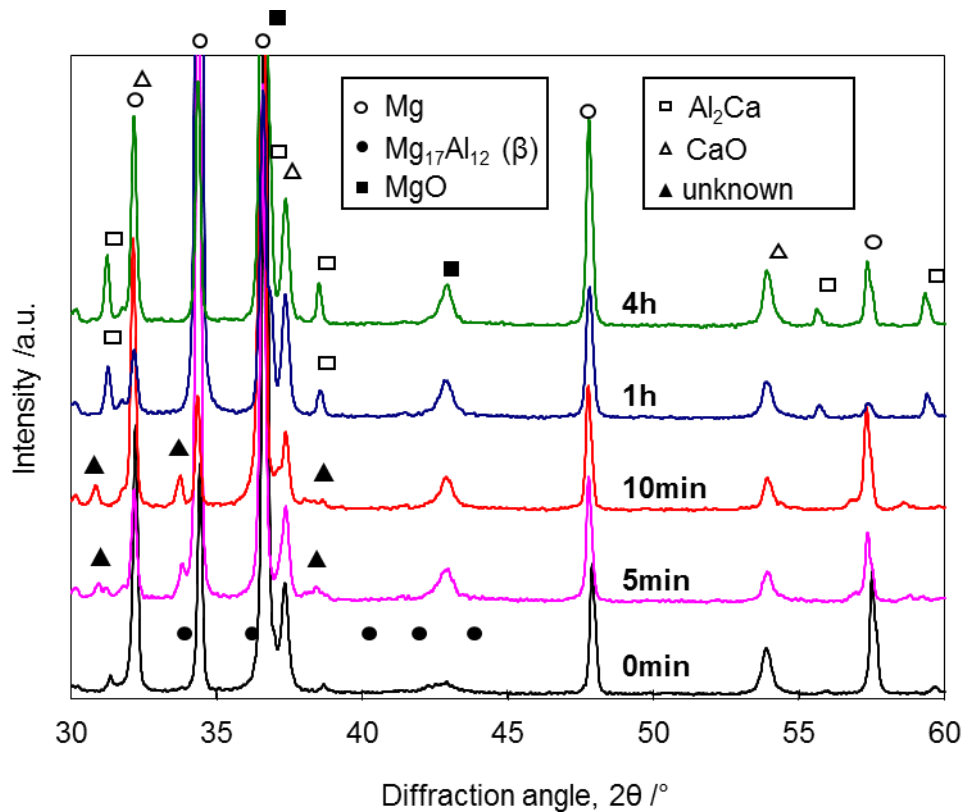
#### 第4章 Mg-Al 合金における CaO の熱分解に伴う Al-Ca 系化合物の固相合成機構の解明

たことを意味する。熱処理後の各試料の XRD 結果を Fig.4-5 に示す。熱処理時間 0min では  $\text{Al}_2\text{Ca}$  と思われる回折ピークがわずかに確認されるが、5min および 10min 後には  $\text{Al}_2\text{Ca}$  のピークはみられず unknown の化合物が検出される。Fig.4-6 に示す SEM 観察結果によると、熱処理時間 0min では CaO 粒子の周囲で Al-Ca 系化合物が生成し始めている様子が確認でき、熱処理時間が 5min, 10min と増えるにつれて長さ 2~5 $\mu\text{m}$  程度の棒状の化合物の分散量が増大している。Fig.4-7 に示す EDS 分析結果によると、この棒状の化合物は Al-Ca 系もしくは Al-Ca-Mg 系化合物であると推測され、XRD にて検出された unknown のピークに相当すると考えられる。Fig.4-6 によると、熱処理時間が 1h になるとこの棒状化合物は  $\text{Al}_2\text{Ca}$  に変化する。その形状は徐々に粒子状に近づき、前章の Fig.3-15 において上述したとおり、4h の熱処理後には粒子状の  $\text{Al}_2\text{Ca}$  として分散する。以上より、上記の棒状の unknown の化合物は一連の  $\text{Al}_2\text{Ca}$  生成過程における中間相と考えられる。そこで、熱処理時間が 5min のプリカーサを対象に、この中間生成物の同定を行った。本生成物の TEM-EDS による線分析結果を Fig.4-8(a) に示す。線分析結果より、同化合物は Al, Ca に加えて Mg も含有しており、Al-Ca-Mg 系化合物といえる。前章の Table 3-1 で説明したように、これまでに Al-Ca-Mg 系化合物としては  $\text{Al}_2(\text{Ca},\text{Mg})$ ,  $(\text{Mg},\text{Al})_2\text{Ca}$ ,  $\text{Ca}_4\text{Al}_3\text{Mg}$  が報告されており、このいずれかであると考えられる。Table 4-2 に示す TEM-EDS による点分析結果によると、本生成物の Al/(Ca+Mg) 比率は 1.17, (Mg+Al)/Ca 比率は 2.09 であることより、上記の化合物のうち  $(\text{Mg},\text{Al})_2\text{Ca}$  であると同定できる。次に、本生成物の TEM 観察結果および電子回折結果を Fig.4-8(b) に示す。電子回折結果がスポットパターンを形成していることより、本化合物は結晶構造を有する。そこで、この電子回折結果を元に、本生成物が  $(\text{Mg},\text{Al})_2\text{Ca}$  であることを立証する。 $(\text{Mg},\text{Al})_2\text{Ca}$  は六方晶系の結晶構造を有する C36 型ラーベス相であり、Mg-5Al-3Ca-0.7Sr-0.2Mn 合金中において生成することが Rzychoń らによって報告されている[3]。そこで、同研究において報告されている  $(\text{Mg},\text{Al})_2\text{Ca}$  の XRD による回折ピーク角度  $2\theta$  を引用

し、以下の Bragg の反射式を用いて面間隔  $d$  を計算した。

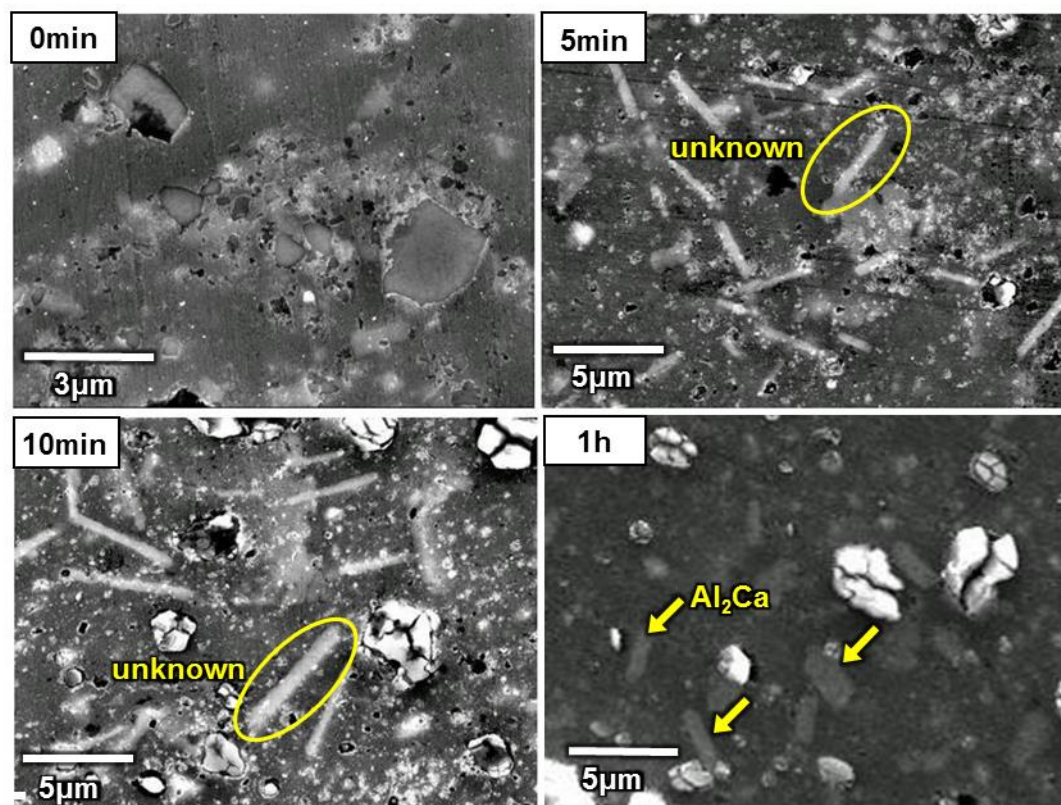
$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (4-1)$$

ここで、 $\lambda$  は X 線 (Cu-K $\alpha$  線) の波長 (1.5418Å) であり、次数  $n$  は 1 とする。上記の研究[3]にて報告されているピーク角度  $2\theta$  と、式(4-1)により計算された面間隔  $d$  の関係を Table 4-3 に示す。本計算によって、(Mg,Al)<sub>2</sub>Ca 化合物の  $10/d$  の値を 3.30~6.64[1/nm]の範囲で得た。そこで Fig.4-8(b-2)において、中心点からの距離 ( $10/d$ ) が 7 以下である矢印で示した電子回折スポットを対象に、中心点と各スポットの距離を測定して同図中に示した。各スポットの中心点からの距離は Table 4-3 の  $10/d$ [1/nm]の値と良い一致を示しており、電子回折結果からも本生成物は(Mg,Al)<sub>2</sub>Ca と同定される。



**Fig.4-5** XRD patterns of AZ61B precursors with 10.0vol% CaO particles after heat treatment at 500°C for 0min, 5min, 10min, 1h and 4h.

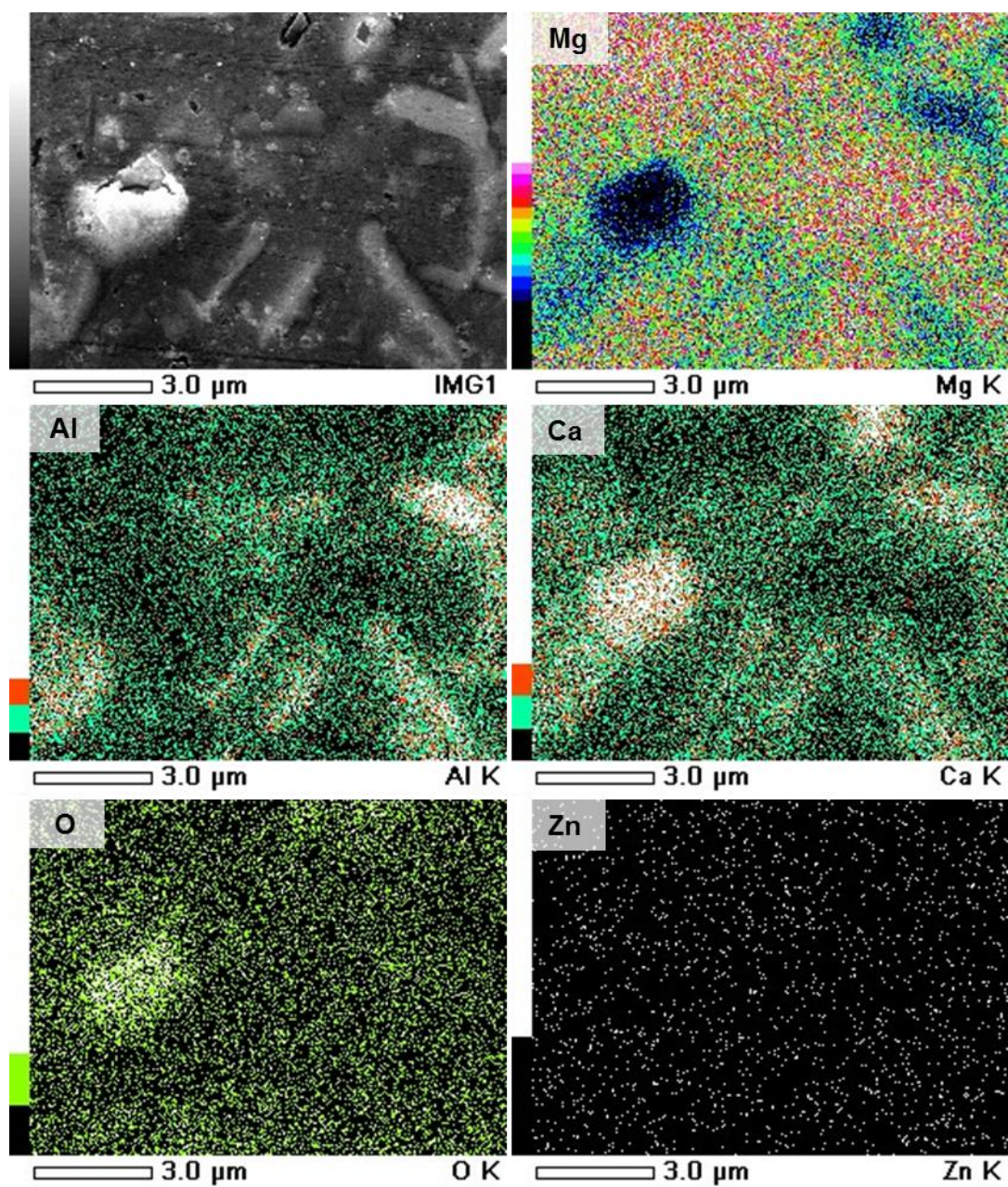
第4章 Mg-Al 合金における CaO の熱分解に伴う  
Al-Ca 系化合物の固相合成機構の解明



**Fig.4-6** SEM observation on AZ61B precursors with 10.0vol% CaO particles after heat treatment at 500°C for 0min, 5min, 10min and 1h.

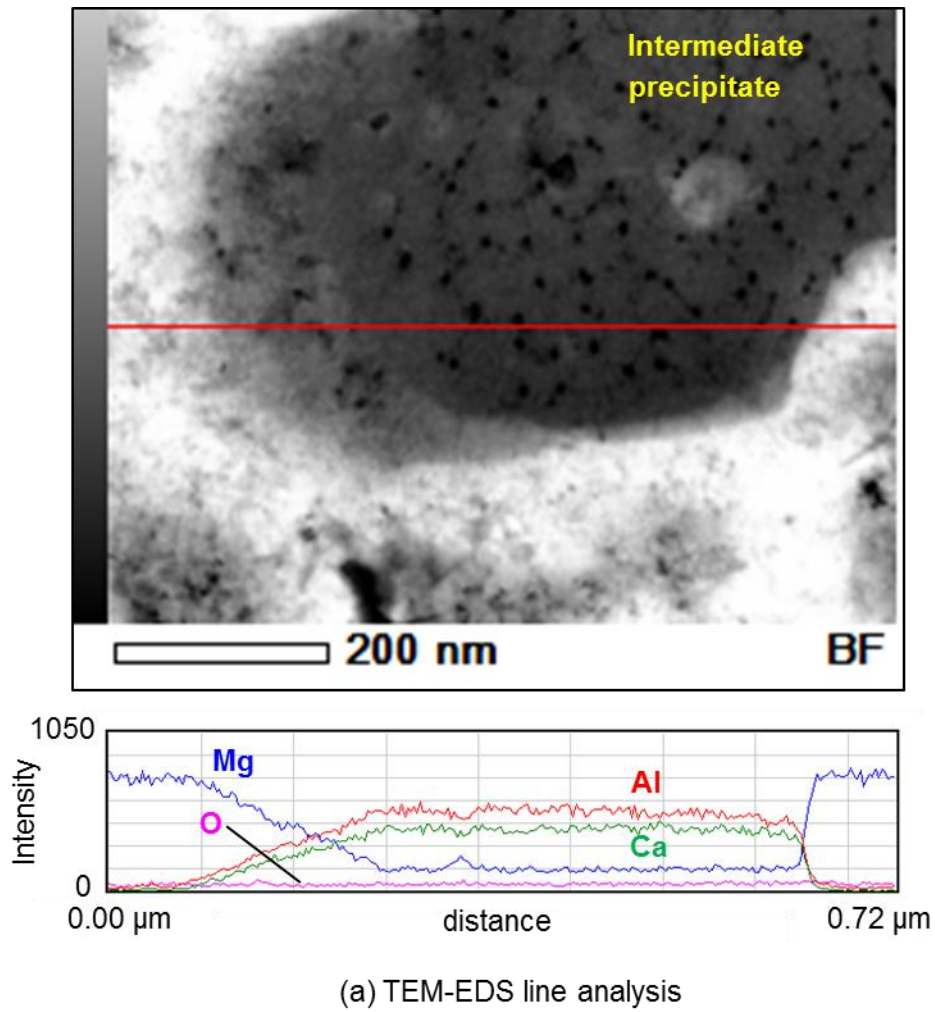


第4章 Mg-Al 合金における CaO の熱分解に伴う  
Al-Ca 系化合物の固相合成機構の解明



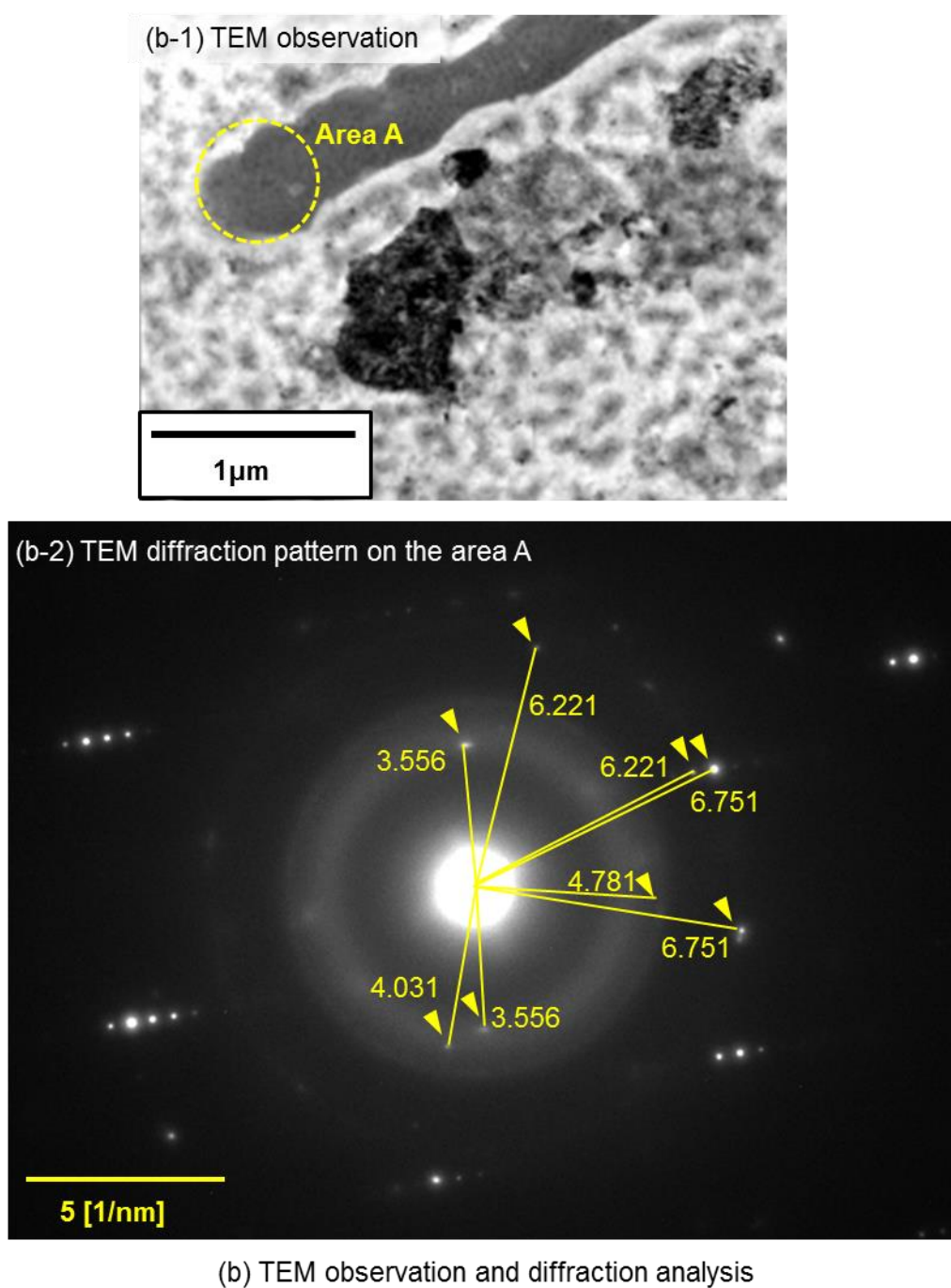
**Fig.4-7** SEM-EDS analysis result of AZ61B precursor with 10.0vol% CaO particles after heat treatment at 500°C for 5min.

第4章 Mg-Al 合金における CaO の熱分解に伴う  
Al-Ca 系化合物の固相合成機構の解明



**Fig.4-8** TEM observation on intermediate precipitate in AZ61B precursor with 10.0vol% CaO particles after heat treatment at 500°C for 5min; TEM-EDS line analysis (a) and TEM observation and diffraction analysis (b).

第 4 章 Mg-Al 合金における CaO の熱分解に伴う  
Al-Ca 系化合物の固相合成機構の解明



**Fig.4-8** Continued.

**Table 4-2** Chemical compositions of intermediate precipitates in AZ61B precursor with 10.0vol% CaO particles after heat treatment at 500°C for 5min.

Element (at%)	Mg	Al	Ca	O	Mn	Zn	total
Intermediate precipitate	12.34	48.84	29.29	8.98	0.16	0.40	100.00

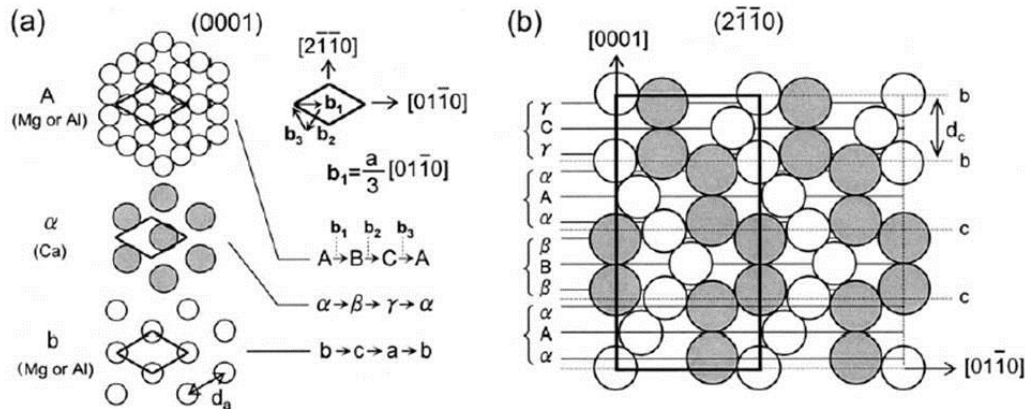


**Table 4-3** (Mg,Al)<sub>2</sub>Ca peak degrees of X-ray diffraction in Rzychoń's work [3] and calculated lattice spacing from these peak degrees.

XRD peak degree, 2θ[°]	Calculated lattice spacing, d[Å]	10/d [1/nm]
29.44	3.033	3.30
30.65	2.916	3.43
33.53	2.673	3.74
38.2	2.356	4.24
43.01	2.103	4.75
49.54	1.84	5.44
56.8	1.621	6.17
61.57	1.506	6.64

以上の考察では, TEM-EDS による化合物組成と, 電子回折パターンより中間生成物が (Mg,Al)<sub>2</sub>Ca であることを同定した. しかしながら, 同定にあたって使用した 10/d の値は 3.30 ~ 6.64[1/nm]の範囲に限定されている. また, 後述するように(Mg,Al)<sub>2</sub>Ca の結晶構造はその組成に依存して変化することが報告されており[2,4], 特定の組成における(Mg,Al)<sub>2</sub>Ca の面間隔のみを用いた上記の同定方法では必ずしも十分ではない. そこで, 組成による(Mg,Al)<sub>2</sub>Ca の結晶構造(格子定数)の変化に着目して, XRD により再度同定を行った. 近年, 多くの研究が Mg-Al-Ca 系合金において Al<sub>2</sub>Ca, Mg<sub>2</sub>Ca, (Mg,Al)<sub>2</sub>Ca, Al<sub>2</sub>(Mg,Ca)の 4 種類のラーベス相が生成することを報告している[2-9]. このうち Al<sub>2</sub>Ca は立方晶系の C15 型, Mg<sub>2</sub>Ca は六方晶系の C14 型, (Mg,Al)<sub>2</sub>Ca と Al<sub>2</sub>(Mg,Ca)は同じく六方晶系の C36 型の結晶構造を有する. また, C36 型である(Mg,Al)<sub>2</sub>Ca は C15 型である Al<sub>2</sub>Ca と C14 型である Mg<sub>2</sub>Ca の中間的な構造を有することが報告されている[2]. Suzuki らが報告している C36 型(Mg,Al)<sub>2</sub>Ca の結晶構造の模式図[2]を引用して Fig.4-9 に, 各研究者が報告している(Mg,Al)<sub>2</sub>Ca の格子定数とその化学組成[2,4,8]を Table 4-4 に, それぞれ示す. C36 型ラーベス相である(Mg,Al)<sub>2</sub>Ca は,

第4章 Mg-Al 合金における CaO の熱分解に伴う  
Al-Ca 系化合物の固相合成機構の解明



**Fig.4-9** Schematic illustration of crystal structure of C36: (a) three types of close-packed plane, (b) atom arrangement on  $(2\bar{1}\bar{1}0)$  showing the stacking sequence of the closed-packed planes. White and black atoms correspond to Mg (or Al) and Ca, respectively. The unit cell of C36 is indicated by thick lines [2].

Fig.4-9(a) に示す 3 種類の異なる最密面の積層構造を有していることが報告されている[2]. 図中 A で示される最密面は、原子半径の小さな Mg 原子もしくは Al 原子によるカゴメ格子構造を有する. α および b で示される最密面はトライアングル構造を有し, α は原子半径の大きな Ca 原子からなり, b は Mg 原子もしくは Al 原子によって構成される. この A 面および b 面を構成する Mg 原子と Al 原子の比率によって, C36 型ラーベス相である  $(\text{Mg,Al})_2\text{Ca}$  の格子定数は変化する. Suzuki ら[2]の報告によると, Mg-5Al-3Ca-0.15Sr 合金鑄造まま材において, Al 原子の大部分は鑄造過程で α-Mg 母相に過飽和に固溶するのに対し, Ca 原子の α-Mg 母相への固溶限は常温から高温まで極わずかであることに起因して, Ca 原子の大部分は C36 型ラーベス相である  $(\text{Mg,Al})_2\text{Ca}$  の形成に寄与する. その結果, 化合物形成に寄与する Al 原子は Ca 原子と比べて少なくなるため, 生成する  $(\text{Mg,Al})_2\text{Ca}$  相の Mg 組成比率は相対的に大きくなる. しかし, その後の 300°C での時効熱処理によって過飽和に固溶していた Al 原子が拡散し,  $(\text{Mg,Al})_2\text{Ca}$  中の Mg 原子と入れ替わることで,  $(\text{Mg,Al})_2\text{Ca}$  の Al 組成比



第4章 Mg-Al 合金における CaO の熱分解に伴う  
Al-Ca 系化合物の固相合成機構の解明

率は大きくなる。その際、原子半径は Al 原子(1.43 Å)の方が Mg 原子(1.60Å)よりも小さいことから、Al 組成比率の増大は(Mg,Al)<sub>2</sub>Ca の格子定数の減少に寄与する。その結果、Table 4-4 の Suzuki らの報告結果が示すように、(Mg,Al)<sub>2</sub>Ca の格子定数は熱処理によって小さくなる。同研究によると、面間隔も熱処理過程で小さくなり、C14 型である Mg<sub>2</sub>Ca よりも C15 型である Al<sub>2</sub>Ca に近い数値となることから、(Mg,Al)<sub>2</sub>Ca の組成および結晶構造はいずれも Al<sub>2</sub>Ca に近づくことが報告されている。Table 4-4 に示すように、Kevorkov[4]らおよび Amerioun ら[8]も同様の結果を報告しており、化合物中の Al 組成比率の増大に伴って、(Mg,Al)<sub>2</sub>Ca の格子定数が減少することが知られている。以上の知見より、(Mg,Al)<sub>2</sub>Ca の格子定数とその組成に依存して変化することを考慮して、Table 4-4 に示す格子定数の中から、a 軸方向の格子定数が最大値(Mg-rich)および最小値(Al-rich)を示す Suzuki ら[2]の測定値を用いて、本研究における中間生成物を同定する。同定は XRD により行うため、まず、上記の格子定数より XRD における回折角度を計算する。C36 型ラーベス相は六方晶系の結晶構造を有するため、面間隔  $d_{hkl}$  は次式により計算される。

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \sqrt{\frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}} \quad (4-2)$$

ここで a, c は格子定数を、h, k, l はミラー指数をそれぞれ示す。式(4-1)および式(4-2)を用いて、Table 4-4 に示す Suzuki らの格子定数の測定値を XRD の回折角度に換算した結果を Table 4-5 に示す。各ミラー指数 h, k, l はいずれも 0, 1, 2, 3, 4, 5 とし、計算結果は 0°~80° の範囲で示した。次に、同プリカーサを 500°C で 5min 熱処理した試料の XRD 結果を Fig.4-10 に示す。同図には Table 4-5 の計算結果によるピーク位置をひし形印(◆および◇)で示した。図中における赤い三角印(▲)のピークが(Mg,Al)<sub>2</sub>Ca と思われる化合物のピークであるが、計算結果によるピーク位置(◆および◇)と概ね一致していることが確認できる。とりわけ図中に矢印で示したように 2θ=30°以下の低角度側においては良い一致を示しており、

#### 第 4 章 Mg-Al 合金における CaO の熱分解に伴う Al-Ca 系化合物の固相合成機構の解明

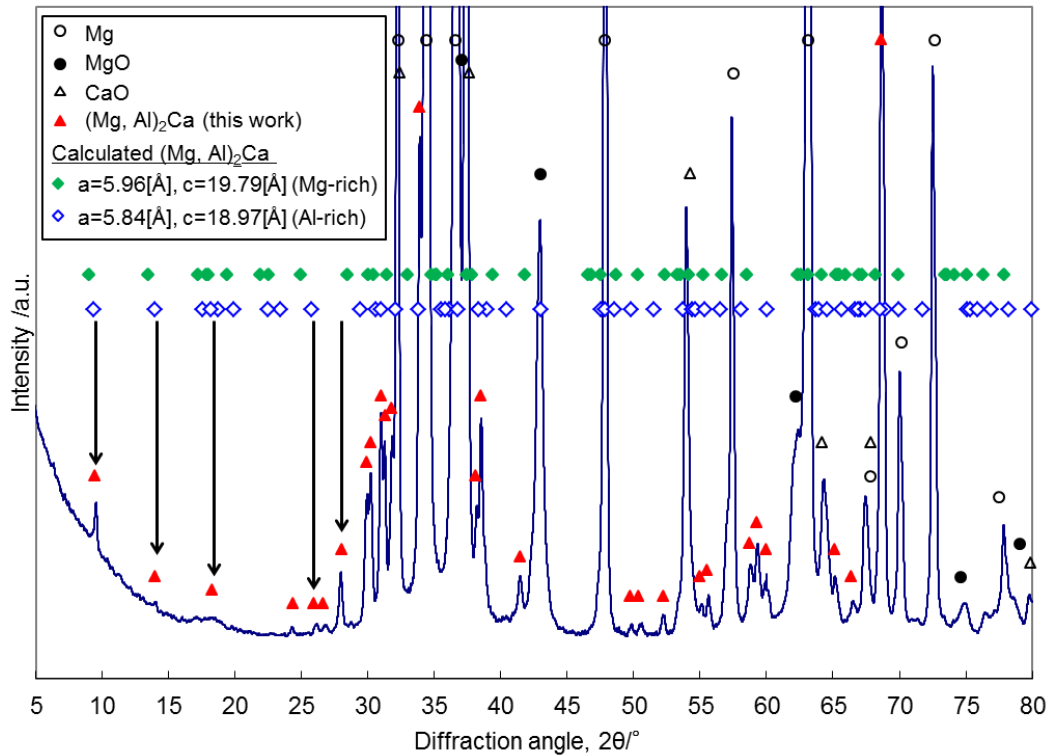
本中間生成物が $(\text{Mg,Al})_2\text{Ca}$ であることを裏付ける結果である。なお、計算結果である回折角度(◆および◇)のすべては検出されていないが、これは計算結果がピーク強度に関する情報を含まないために、実際には検出されないような微小な強度の回折角度も含まれているためである。次に、 $2\theta=9.5^\circ$ および  $14.0^\circ$ 付近に検出されるピークを見ると、計算結果のうち、Al-rich(◇)の結果とより良い一致を示す。これは Table 4-2 において本生成物の Al 組成比率が Mg 組成比率よりも非常に大きいこととも一致しており、同化合物の組成および結晶構造が  $\text{Mg}_2\text{Ca}$  よりも  $\text{Al}_2\text{Ca}$  に近いことを示唆している。一方で、Mg-rich(◆)に近いピークも一部に確認できることから、Al/Mg 比率の異なる $(\text{Mg,Al})_2\text{Ca}$  が混在しているものと考えられる。

以上の TEM-EDS, 電子回折, XRD 結果に対する考察により, Fig.4-6 に観察された中間生成物は C36 型ラーベス相である $(\text{Mg,Al})_2\text{Ca}$  であると結論付けられる。なお, Amerioun ら [8]は  $\text{CaAl}_{2-x}\text{Mg}_x$  の組成を有する化合物は,  $0.66 < x < 1.07$  の範囲で C36 型ラーベス相として安定して存在することを報告している。一方, Table 4-2 によると, 本研究の中間生成物の  $x$  値は 0.40 と計算されることから上記の範囲を外れている。このことからこの $(\text{Mg,Al})_2\text{Ca}$  が反応過程において生じた中間相であり, 熱力学的には不安定な物質であることは明らかである。そのため, Fig.4-6 に示すように熱処理時間の増加とともに安定な  $\text{Al}_2\text{Ca}$  に構造変化が生じたものと考えられる。

第 4 章 Mg-Al 合金における CaO の熱分解に伴う  
Al-Ca 系化合物の固相合成機構の解明

**Table 4-4** Lattice parameter and chemical composition of  $(\text{Mg,Al})_2\text{Ca}$  Laves phase [2,4,8].

Researcher	Lattice parameter		Phase composition			Comment
	a[Å]	c[Å]	Mg[at%]	Al[at%]	Ca[at%]	
Suzuki et al. [2]	5.96	19.79	-	-	-	Mg-rich (as-cast)
	5.84	18.97	-	-	-	Al-rich (after heat treatment)
Kevorkov et al. [4]	5.93	19.16	26.06	40.61	33.33	Mg-rich
	5.85	19.06	18.28	48.39	33.33	Al-rich
Amerioun et al. [8]	5.94	19.26	35.67	31.00	33.33	Mg-rich
	5.84	18.90	22.00	44.67	33.33	Al-rich



**Fig.4-10** X-ray diffraction pattern of AZ61B precursor with 10.0vol% CaO particles after heat treatment at 500°C for 5min.

第 4 章 Mg-Al 合金における CaO の熱分解に伴う  
Al-Ca 系化合物の固相合成機構の解明

**Table 4-5** Miller indices and calculated diffraction angles of (Mg,Al)<sub>2</sub>Ca Laves phase.

Miller indice				Diffraction angle, 2θ/°	
h	k	i	l	Mg-rich (a=5.96[Å] c=19.79[Å])	Al-rich (a=5.84[Å] c=18.97[Å])
0	0	0	1	4.46	4.66
0	0	0	2	8.94	9.32
0	0	0	3	13.42	14.01
1	0	-1	0	17.18	17.53
1	0	-1	1	17.76	18.15
0	0	0	4	17.93	18.71
1	0	-1	2	19.40	19.89
1	0	-1	3	21.86	22.51
0	0	0	5	22.46	23.45
1	0	-1	4	24.93	25.75
1	0	-1	5	28.42	29.43
1	1	-2	0	29.98	30.62
1	1	-2	1	30.33	30.99
1	1	-2	2	31.35	32.07
1	1	-2	3	32.98	33.81
2	0	-2	0	34.76	35.50
2	0	-2	1	35.06	35.82
1	1	-2	4	35.15	36.12
2	0	-2	2	35.96	36.78
2	0	-2	3	37.42	38.33
1	1	-2	5	37.79	38.92
2	0	-2	4	39.38	40.42
2	0	-2	5	41.78	42.98
2	1	-3	0	46.55	47.57
2	1	-3	1	46.79	47.82
2	1	-3	2	47.50	48.58
2	1	-3	3	48.67	49.83

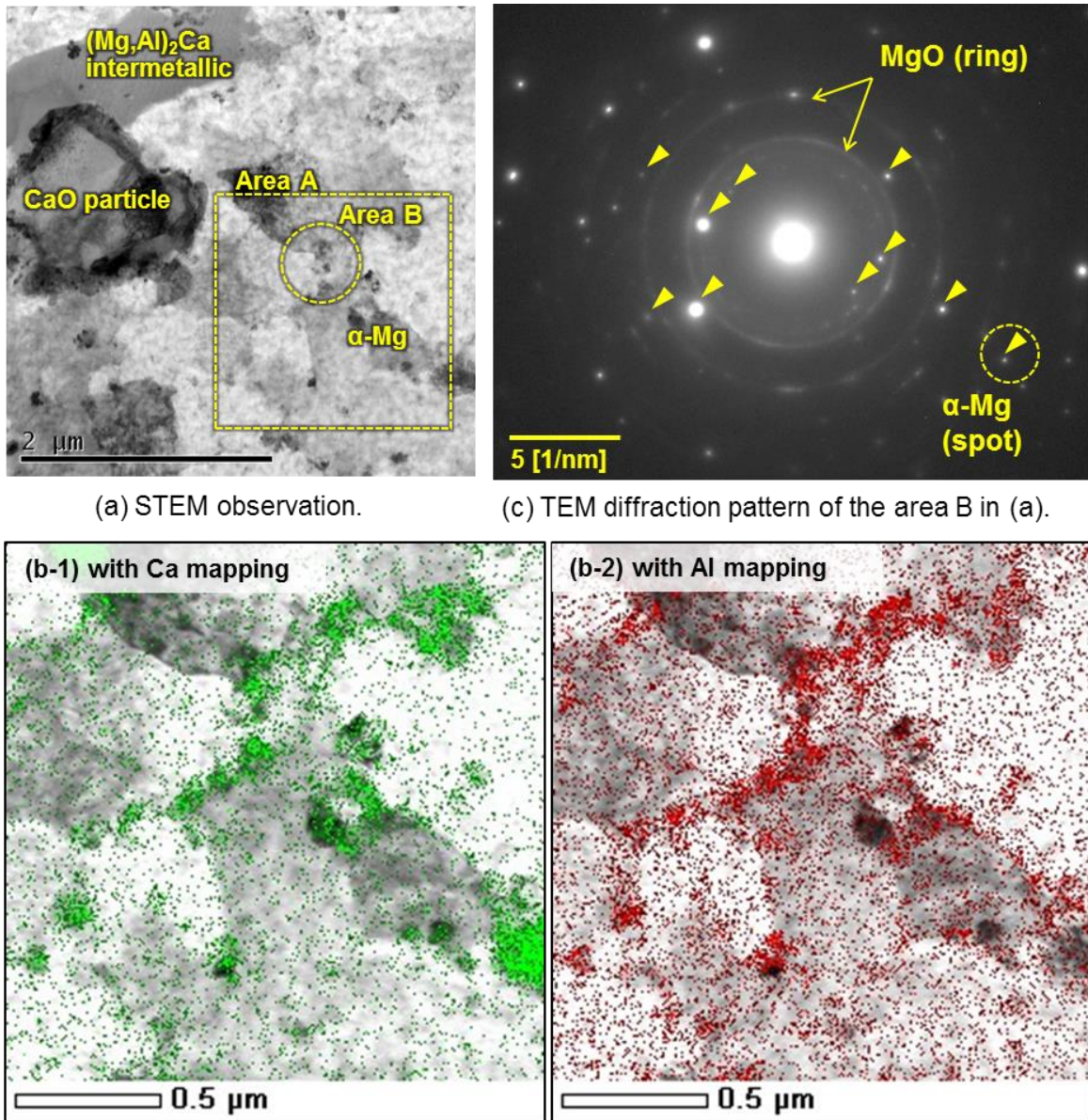
Miller indice				Diffraction angle, 2θ/°	
h	k	i	l	Mg-rich (a=5.96[Å] c=19.79[Å])	Al-rich (a=5.84[Å] c=18.97[Å])
2	1	-3	4	50.27	51.55
2	1	-3	5	52.28	53.69
3	0	-3	0	53.24	54.42
3	0	-3	1	53.46	54.65
3	0	-3	2	54.10	55.35
3	0	-3	3	55.17	56.49
3	0	-3	4	56.64	58.07
3	0	-3	5	58.49	60.05
2	2	-4	0	62.31	63.74
2	2	-4	1	62.51	63.95
2	2	-4	2	63.10	64.58
2	2	-4	3	64.07	65.63
3	1	-4	0	65.16	66.68
3	1	-4	1	65.36	66.88
2	2	-4	4	65.41	67.07
3	1	-4	2	65.93	67.50
3	1	-4	3	66.88	68.52
2	2	-4	5	67.12	68.91
3	1	-4	4	68.19	69.93
3	1	-4	5	69.87	71.74
4	0	-4	0	73.37	75.14
4	0	-4	1	73.55	75.33
4	0	-4	2	74.10	75.92
4	0	-4	3	75.00	76.89
4	0	-4	4	76.25	78.25
4	0	-4	5	77.86	79.98

#### 第4章 Mg-Al 合金における CaO の熱分解に伴う Al-Ca 系化合物の固相合成機構の解明

次に、同プリカーサにおける、反応初期段階での  $\alpha$ -Mg 母相の結晶構造の変化について説明する。CaO 粒子近傍における STEM 観察結果を Fig.4-11(a)に示す。また、同図中の  $\alpha$ -Mg 母相のうち領域 A における TEM-EDS 分析結果を Fig.4-11(b)に、領域 B における電子回折結果を Fig.4-11(c)にそれぞれ示す。EDS 結果によると、 $\alpha$ -Mg 母相中において Ca 原子と Al 原子の分布域はほぼ一致しており、特に  $\alpha$ -Mg 母相の結晶粒界に沿って分布していることが観察される。Fig.4-11(c)に示すように、この Ca 原子および Al 原子の分布域における電子回折結果によると、MgO を示すリングパターンが観察される。これは原材料である AZ61B 合金チップ表面に元来存在していた自然酸化被膜に加えて、ECABMA 加工中に同酸化被膜が破壊されたことにより露出した Mg 素地の酸化現象によるものと考えられる。この MgO と  $\alpha$ -Mg 素地を示すスポットパターンの他には回折パターンが検出されないことから、Fig.4-11(b)で結晶粒界に沿って観察された Al 原子および Ca 原子は化合物形成に寄与しておらず、 $\alpha$ -Mg 母相中に固溶していることものと考えられる。そこで、固溶原子による  $\alpha$ -Mg 母相の結晶構造(格子定数)の変化を解析するため、同プリカーサの熱処理前後における XRD 解析を行った。結果を Fig.4-12 に示す。同図には  $\alpha$ -Mg の  $(10\bar{1}2)$  面におけるピーク位置を点線で示した。熱処理前には  $\alpha$ -Mg の回折ピークは高角側にシフトしている。これは Table 4-1 に示したように、熱処理前には AZ61B 合金に含まれる Al 原子の大半が  $\alpha$ -Mg 母相に過飽和に固溶していることに起因する。前述したように、原子半径は Mg (1.60Å) よりも Al (1.43Å) の方が小さいことから、Al 原子の固溶は  $\alpha$ -Mg の格子定数を減少させ、その結果、XRD のピーク位置は高角側にシフトする。一方、500°C で 5min の熱処理後には同ピーク位置は低角側にシフトしている。これは  $(\text{Mg,Al})_2\text{Ca}$  の生成によって  $\alpha$ -Mg 母相中に固溶する Al 原子が減少したことに起因するものである。さらに、同ピークは点線で示す  $\alpha$ -Mg の  $(10\bar{1}2)$  面のピーク位置よりもさらに低角側にシフトしていることから、Ca 原子も  $\alpha$ -Mg 母相中へ固溶していることが示唆される。450°C での Mg-Al-Ca 三元系状態図を文献[10]より引用して Fig.4-13 に示す。

#### 第4章 Mg-Al 合金における CaO の熱分解に伴う Al-Ca 系化合物の固相合成機構の解明

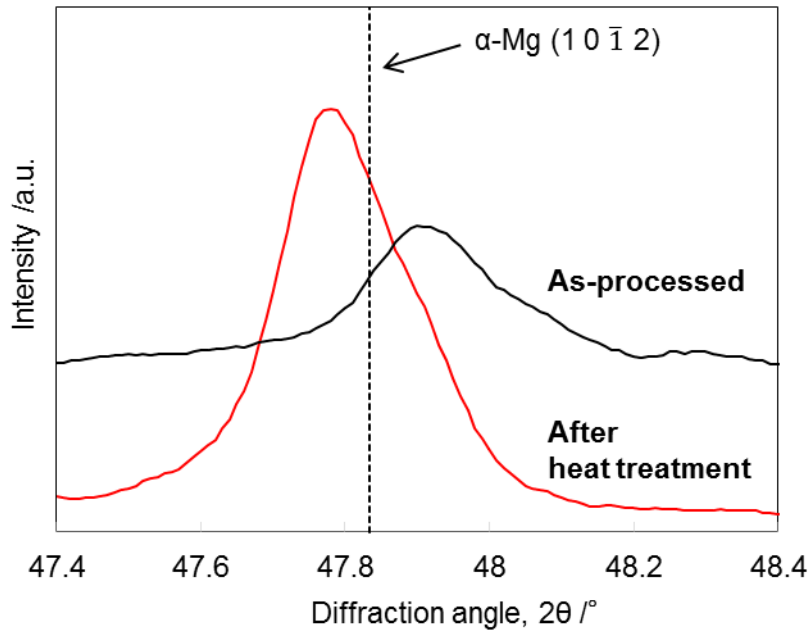
同図では引用した状態図に対して、AZ61B 母合金の合金組成および Ca の固溶限を赤字で加筆して示したほか、各文言・表示等の一部変更を加えている。同図によると、Al 原子を 4.7at%含む  $\alpha$ -Mg 母相には Ca 原子がわずかに固溶する。Ca 原子の原子半径(1.97 Å)は Mg 原子の原子半径(1.60 Å)よりも大きいことから、Ca 原子の固溶は  $\alpha$ -Mg の格子定数を増大させ、その結果、回折ピーク位置が低角側にシフトしているものと考えられる。なお、CaO の熱分解によって生じた Ca 原子が  $\alpha$ -Mg 母相に固溶することは、前章の熱力学的解析からも明らかである。以上の結果より、熱処理による反応初期段階において Ca 原子は  $\alpha$ -Mg 母相中に固溶していることが明らかとなった。次に、Fig.4-11(b)に示したように、固溶した Al 原子および Ca 原子が  $\alpha$ -Mg 母相の結晶粒界近傍に分布する要因について考察する。まず、Ca 原子の分布については粒界拡散によって説明できる。一般に金属の原子拡散は、結晶格子内を移動する格子拡散と比較して、結晶粒界に沿って移動する粒界拡散の方が極めて高速であることが知られている[11]。そのため、CaO の熱分解によって生じた Ca 原子は粒界拡散によって  $\alpha$ -Mg 母相の結晶粒界に沿って優先的に拡散するものと考えられる。一方、上述の通り、Al 原子は熱処理前のプリカーサ中において  $\alpha$ -Mg 母相全体に過飽和に固溶している。そのため、Fig.4-11(b-2)に示す Al 原子の分布は粒界拡散によるものではなく、結晶粒内から結晶粒界への Al 原子の移動に起因する濃化現象であると考えられる。前章において報告した Table 3-3 によると、Al-Ca 原子間の相互作用パラメータは、Mg-Ca 間および Al-Mg 間と比較して大きな負の値を示しており、Al 原子と Ca 原子は非常に高い親和性を有することが明らかである。そのため、両原子間には相互に引きつけ合う力が作用する結果、Al 原子は Ca 原子近傍に濃化するように拡散し、Fig.4-11(b)に示すように Ca 原子と Al 原子の分布は一致したと考えられる。また、このような結晶粒界近傍での Al 原子と Ca 原子の濃化現象の結果として、生成される中間相である  $(\text{Mg,Al})_2\text{Ca}$  は結晶粒界に沿って析出するため、Fig.4-6 に示すように棒状の形状を有すると考えられる。



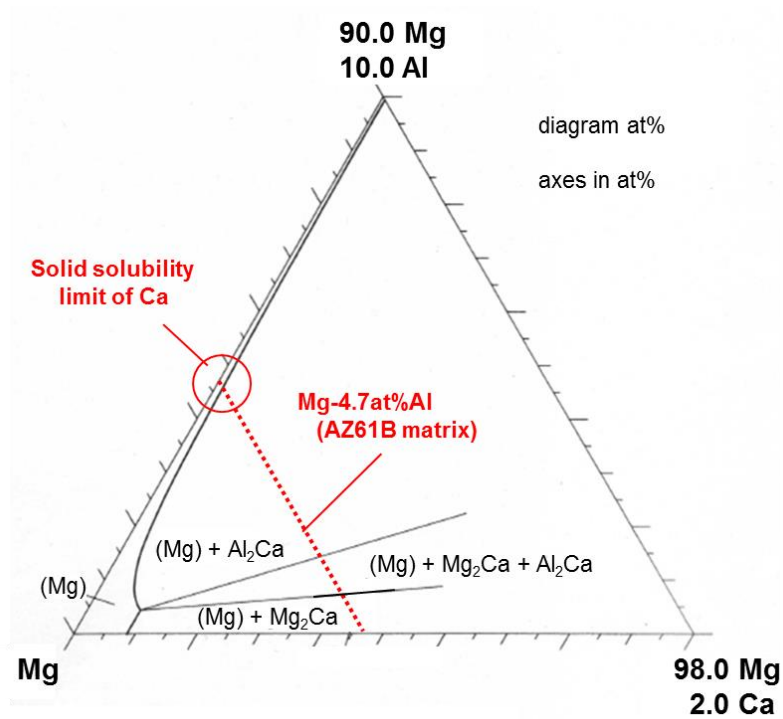
(b) Superposition of Ca (b-1) and Al (b-2) mapping on TEM image in the area A in (a).

**Fig.4-11** TEM observation result of AZ61B precursor with 10.0vol% CaO particles after heat treatment at 500°C for 5min; STEM observation (a), Superposition of TEM observation on the area A with EDS mapping analysis (b) and TEM diffraction pattern of the area B (c).

第 4 章 Mg-Al 合金における CaO の熱分解に伴う  
Al-Ca 系化合物の固相合成機構の解明



**Fig.4-12** XRD patterns of AZ61B precursors with 10.0vol% CaO particles in as-processed state and after heat treatment at 500°C for 5min.

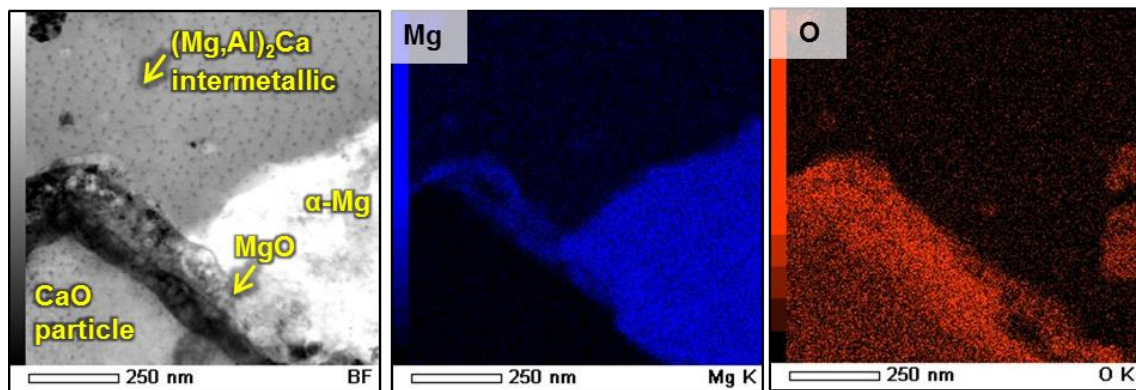


**Fig.4-13** Isothermal section of Mg-Al-Ca ternary system in Mg-rich corner at 450°C [10].



#### 第4章 Mg-Al 合金における CaO の熱分解に伴う Al-Ca 系化合物の固相合成機構の解明

本節の最後に、CaO 粒子と  $\alpha$ -Mg 素地の界面における反応を説明する。上記と同様、500°C にて 5min 間の熱処理を施したプリカーサを対象に、CaO 粒子近傍の TEM-EDS 観察結果を Fig.4-14 に示す。CaO 粒子と  $\alpha$ -Mg 素地の界面には MgO 酸化物が存在していることが観察される。これは CaO 粒子の熱分解に伴い解離した酸素原子が  $\alpha$ -Mg 母相の Mg 原子と反応することによって生成されたものである。この MgO 被膜の生成に起因して、以降の CaO 粒子と  $\alpha$ -Mg 母相の直接的な接触は妨げられるため、CaO 粒子の熱分解速度は遅くなると考えられるが、これについては 4.4 節にて詳述する。



**Fig.4-14** TEM-EDS mapping analysis around CaO particle in AZ61B precursor with 10.0vol% CaO particles after heat treatment at 500°C for 5min.

### 4.3 $\alpha$ -Mg結晶構造解析による元素固溶挙動とAl-Ca系化合物の生成機構解明

前節の結果より、AZ61B合金中においてCaO粒子の熱分解によって生じたCa原子はまず $\alpha$ -Mg母相に固溶し、その後、 $\alpha$ -Mg母相中の固溶Al原子と反応することで、 $(\text{Mg,Al})_2\text{Ca}$ という中間相を経て、 $\text{Al}_2\text{Ca}$ 粒子を生成することを明らかにした。前章の熱力学的考察を踏まえると、この生成反応は常温から1427°Cまでの広い温度域において進行することが予想される。一方で、3.2節において報告したように、複合プリカーサ中における $\text{Al}_2\text{Ca}$ の合成挙動はCaO添加量によって異なることが明らかとなっている。上述の反応過程を踏まえると、CaO粒子の熱分解と、これに伴うCa原子の固溶反応の進行がCaO添加量に依存するとは考えにくく、CaO添加量に関係なくすべてのプリカーサにおいてCa原子の固溶反応は進行すると考えることが妥当である。その場合、 $\text{Al}_2\text{Ca}$ の生成は、CaO粒子の熱分解による $\alpha$ -Mg母相へのCa原子の供給量に依存している可能性が考えられる。そこで本節では、3.2節と同様に、異なる添加量のCaO粒子を含む複合プリカーサにおける $\text{Al}_2\text{Ca}$ の生成挙動について、Al原子およびCa原子の固溶による $\alpha$ -Mg母相の結晶構造（格子定数）の変化に着目して解析を行う。AZ61B合金チップにCaO粒子を0, 2.5, 5.0, 7.5, 10.0vol%添加した混合粉末を投入原料とし、ECABMA加工により作製した複合プリカーサに対して、360°Cから625°Cの種々の温度にて熱処理を施した。熱処理はArガス雰囲気中で行い、熱処理時間は360°Cから500°Cで4h、525°Cおよび625°Cで1hとした。得られた熱処理材のXRD結果をFig.4-15に示す。ここでは、 $\alpha$ -Mg母相の結晶構造（格子定数）に着目するため、XRDは $2\theta$ が47.4°~48.4°の範囲で実施した。前節にて述べたように、 $\alpha$ -Mg母相へのAl原子およびCa原子の固溶量は、 $\alpha$ -Mgの回折ピークの位置によって推測することができる。原子半径は $\text{Ca}(1.97 \text{ \AA}) > \text{Mg}(1.60 \text{ \AA}) > \text{Al}(1.43 \text{ \AA})$ の順に小さくなることから[2,3]、 $\alpha$ -Mg母相へのAl原子の固溶量が増大するに伴って $\alpha$ -Mgの格子定数は小さくなり、XRDのピーク位置は高角側にシフトする。一方、 $\alpha$ -Mg母相へのCa原子の固溶量が増大するほど $\alpha$ -Mgの格子定数は大きくなり、XRDのピーク位置は低角側に

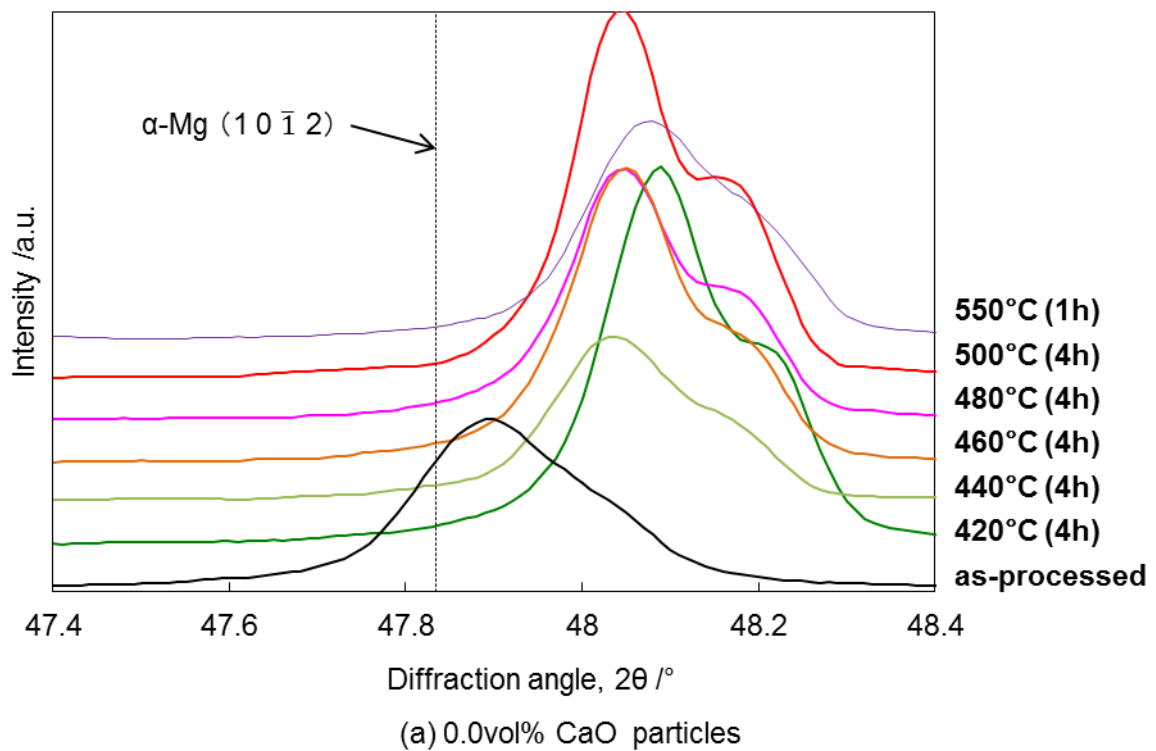
#### 第4章 Mg-Al 合金における CaO の熱分解に伴う Al-Ca 系化合物の固相合成機構の解明

シフトする。Fig.4-15において、熱処理前にはすべてのプリカーサにおいて $\alpha$ -Mgのピークは若干高角側にシフトしているが、これは前述の通り、Al原子が過飽和に固溶しているためである。一方、同図(a)によると、CaOを添加していないプリカーサでは、熱処理後には同ピーク位置はさらに高角側にシフトする。これは前章においてFig.3-11に示したように、高温では $\beta$ 相( $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ )が分解することに起因する。Fig.4-2のMg-Al二元系状態図からも明らかなように、温度上昇に伴って $\alpha$ -Mg中におけるAl原子の固溶限は大きく増加する。そのため、 $\beta$ 相( $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ )の分解によって生じたAl原子が $\alpha$ -Mg母相に固溶することで、 $\alpha$ -Mgのピーク位置は大きく高角側にシフトしたと考えられる。一方、Fig.4-15(e)に示すように10.0vol%CaO添加材においては、熱処理温度が360°Cの場合には同様にAlの固溶に起因して $\alpha$ -Mgのピーク位置は大きく高角側に移行しているものの、熱処理温度上昇に伴ってそのピーク位置は徐々に低角側にシフトする。特に420°C以上では、点線で示す $\alpha$ -Mgの(10 $\bar{1}$ 2)面のピーク位置よりも低角側に移行している。同温度は前章Fig.3-11(e)において $\text{Al}_2\text{Ca}$ の検出が顕著となった温度とも一致していることから、Ca原子の固溶が進行すると同時に、 $\text{Al}_2\text{Ca}$ の生成に伴ってAl原子の固溶量が減少していることがわかる。次に、Fig.4-15(c)および(d)より、CaO添加量が5.0vol%および7.5vol%のプリカーサにも同様のピークシフトの傾向が確認できる。しかし、CaO添加量が少ないほど、熱処理温度の上昇に伴う $\alpha$ -Mgのピーク位置の低角側へのシフト量は僅かであり、Ca原子の固溶量の増大およびAl原子の固溶量の低下が緩やかに進行している。一方で、熱処理温度が550°C以上になると、CaO添加量が5.0～10.0vol%のすべてのプリカーサで $\alpha$ -Mgのピーク位置はほぼ同一である。前章のFig.3-11に関する議論によれば、550°C以上の熱処理を施すとこれらのプリカーサでは $\text{Al}_2\text{Ca}$ および $\alpha$ -Mg母相の融解により液相が生じてCaO粒子が消失することから、液相反応により大量のCa原子が $\alpha$ -Mgに供給される。そのため、熱処理後の $\alpha$ -Mg母相には固溶限までCa原子が固溶するとともに、それを超過するCa原子が固溶Al原子と反応して $\text{Al}_2\text{Ca}$ や $(\text{Mg},\text{Al})_2\text{Ca}$ を生成するため、 $\alpha$ -Mgに固溶

#### 第4章 Mg-Al 合金における CaO の熱分解に伴う Al-Ca 系化合物の固相合成機構の解明

するAl原子は大きく減少する。その結果、CaO添加量によらず、 $\alpha$ -Mg母相中におけるAl原子とCa原子の固溶量が一定となり、XRDのピーク位置も同一であると考えられる。一方、Fig.4-15 (b)に示すように、2.5vol%CaO添加材でのピーク位置は5.0vol%以上の場合と異なる傾向を示す。まず、550°C以上の熱処理後のピーク位置は点線で示した $\alpha$ -Mgの(10 $\bar{1}$ 2)面のピーク位置よりも高角側である。前章Fig.3-11(b)で示したように、液相反応を生じた同試料ではCaO粒子は消失していることから、すべてのCaO粒子が熱分解したとしても、 $\alpha$ -Mg母相中のAl原子の多くは未だ化合物合成に寄与しておらず、固溶していることを意味している。一方、420~500°Cの熱処理後には、400°C以下の熱処理後と比較して、 $\alpha$ -Mgのピーク位置は若干低角側にシフトしている。前章Fig.3-11(b)で示したように、これらの熱処理条件では冷却過程で $\beta$ 相がわずかに再析出していることによりAl原子の固溶量が減少したことが考えられるが、同時にCa原子の固溶が進行している可能性も示唆される。そこで、Ca原子の固溶現象の進行を調査するため、TEMによる組織観察を行った結果をFig.4-16に示す。ここでは、CaO粒子を2.5vol%添加したプリカーサに対し、500°Cで4hの熱処理を施した試料を用いて観察を実施した。Fig.4-16(b)のEDS結果によると、1つの $\alpha$ -Mg結晶粒の内部においてCa原子の分布が確認される。同図(c)に示すように、Ca原子の濃化領域Bにおける電子回折結果によると、 $\alpha$ -MgおよびMgO以外に、他の化合物の存在を示すスポットパターンが検出されることから、Ca原子の一部は $\alpha$ -Mg結晶粒内において直径100nm以下の微細な化合物を形成している。なお、同図において検出されているMgOのリングパターンは、前節でも述べたように原材料であるAZ61B合金チップの自然酸化被膜に加えて、ECABMA加工中におけるMg素地の酸化現象によるものと考えられる。以上の考察より、CaOの熱分解によって生じたCa原子が $\alpha$ -Mg結晶粒内部に固溶し、拡散したことは明らかである。それゆえ、Fig.4-15(b)において、熱処理温度が400°Cから420°Cにかけて $\alpha$ -Mgのピーク位置が低角側へシフトした事象は、 $\beta$ 相の再析出に伴うAl原子の固溶量の減少に加えて、Ca原子の固溶の進行にも起因

するものである。前章のFig.3-11(b)より同試料では $\text{Al}_2\text{Ca}$ が検出されていないことを踏まえると、 $\text{Al}_2\text{Ca}$ が生成していない熱処理条件であっても、CaO粒子の熱分解反応は進行することが明らかとなった。



**Fig.4-15** XRD patterns of AZ61B precursors with CaO particles in as-processed state and after heat treatment; 0.0vol% CaO (a), 2.5vol% CaO (b), 5.0vol% CaO (c), 7.5vol% CaO (d) and 10.0vol% CaO (e) .

第4章 Mg-Al 合金における CaO の熱分解に伴う  
Al-Ca 系化合物の固相合成機構の解明

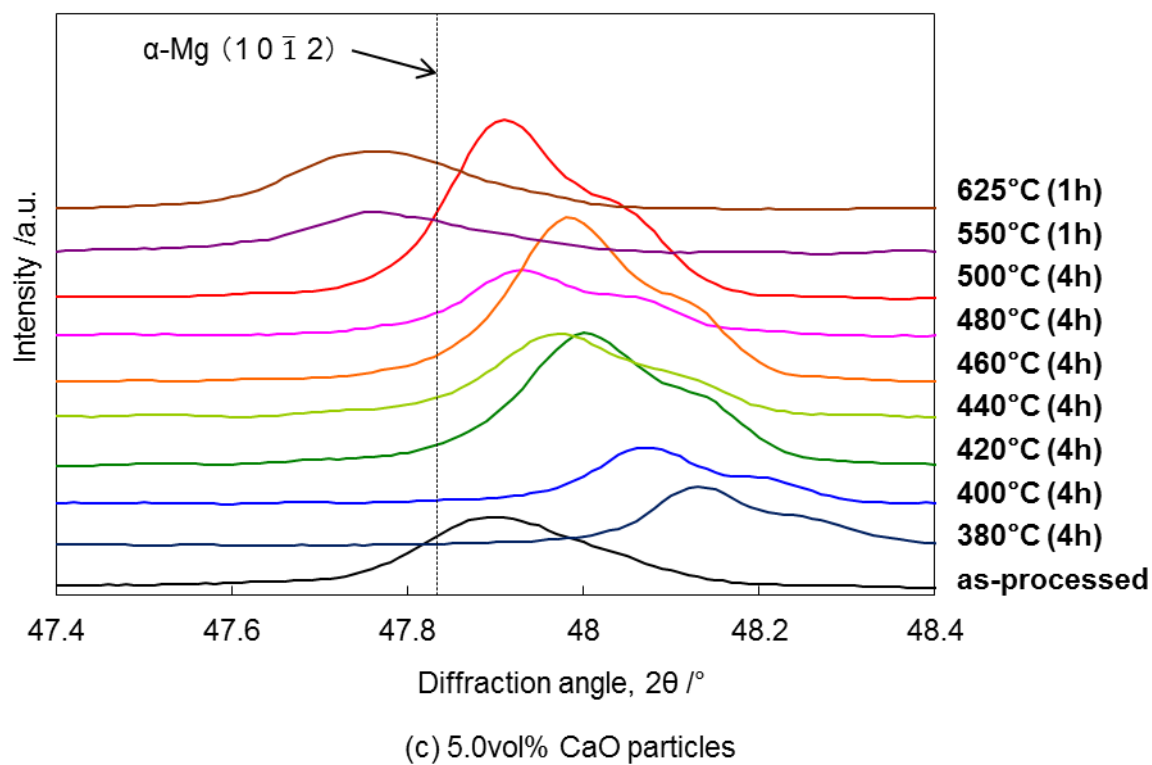
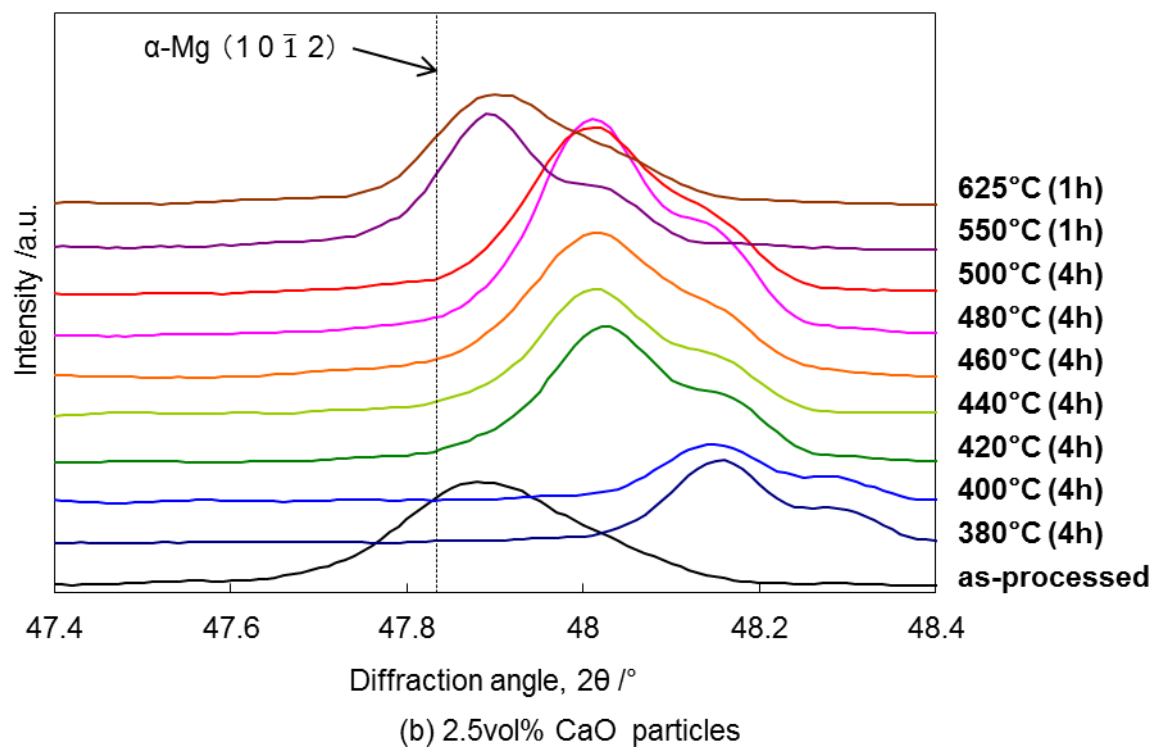
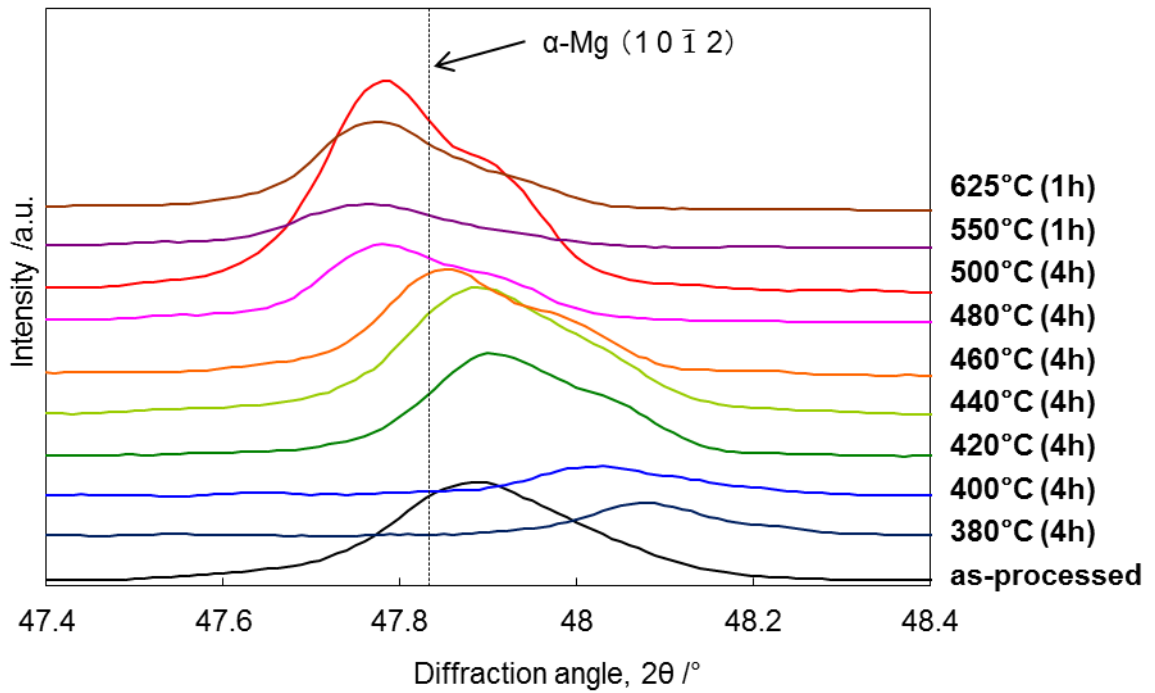
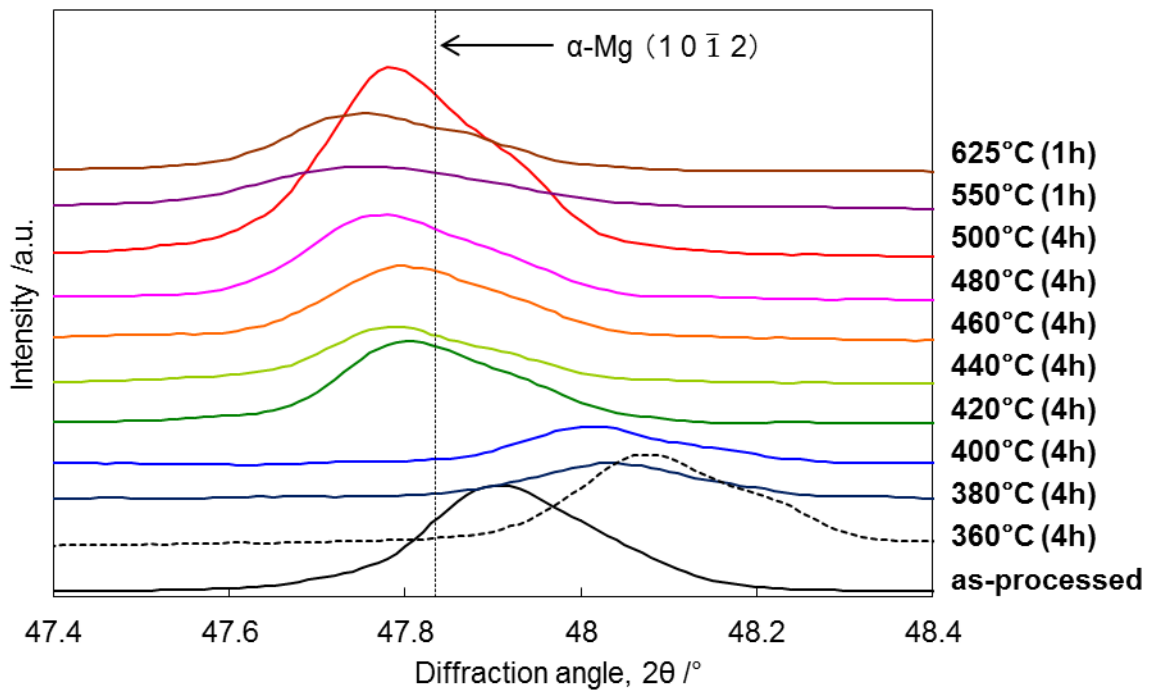


Fig.4-15 Continued.

第 4 章 Mg-Al 合金における CaO の熱分解に伴う  
Al-Ca 系化合物の固相合成機構の解明



(d) 7.5vol% CaO particles

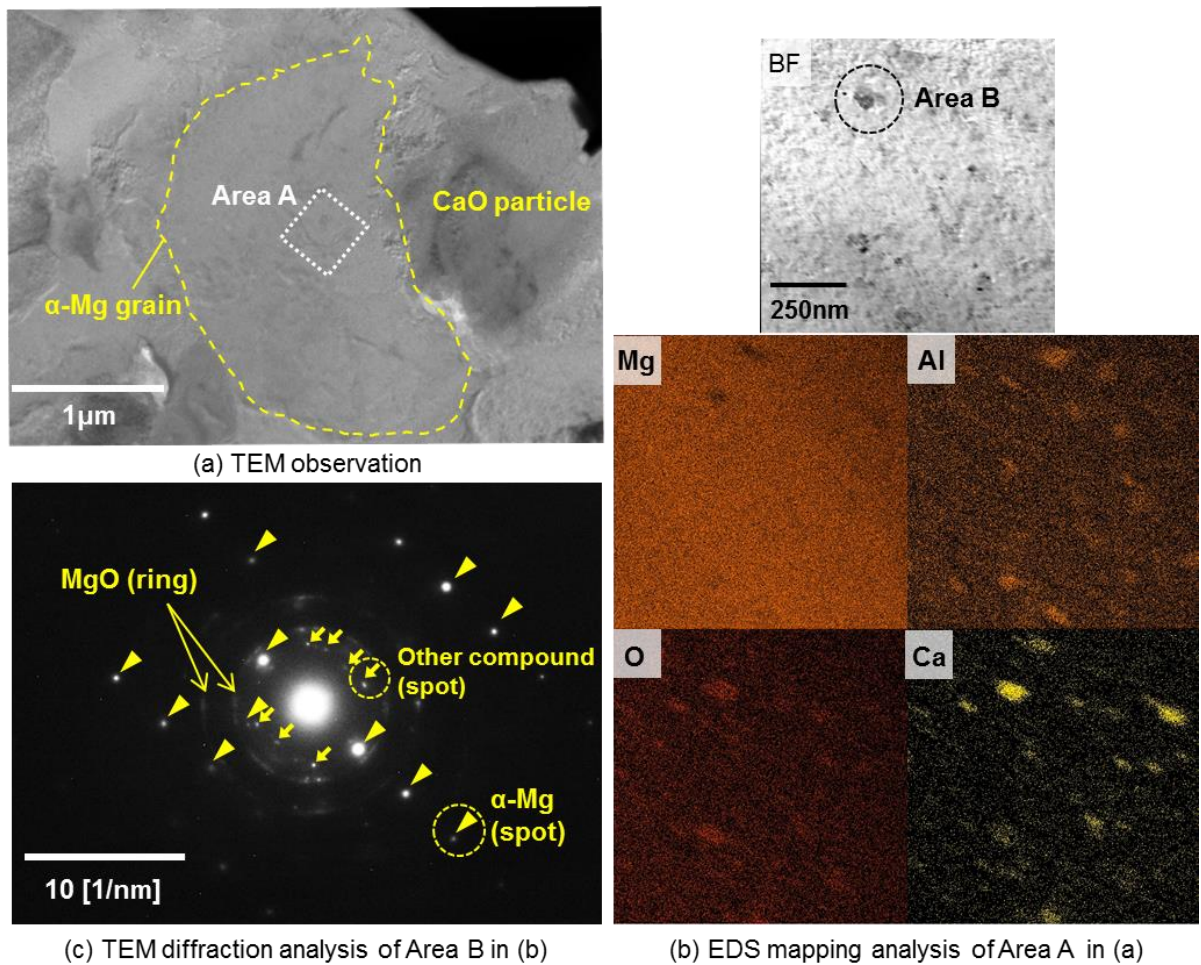


(e) 10.0vol% CaO particles

Fig.4-15 Continued.



第4章 Mg-Al 合金における CaO の熱分解に伴う  
Al-Ca 系化合物の固相合成機構の解明

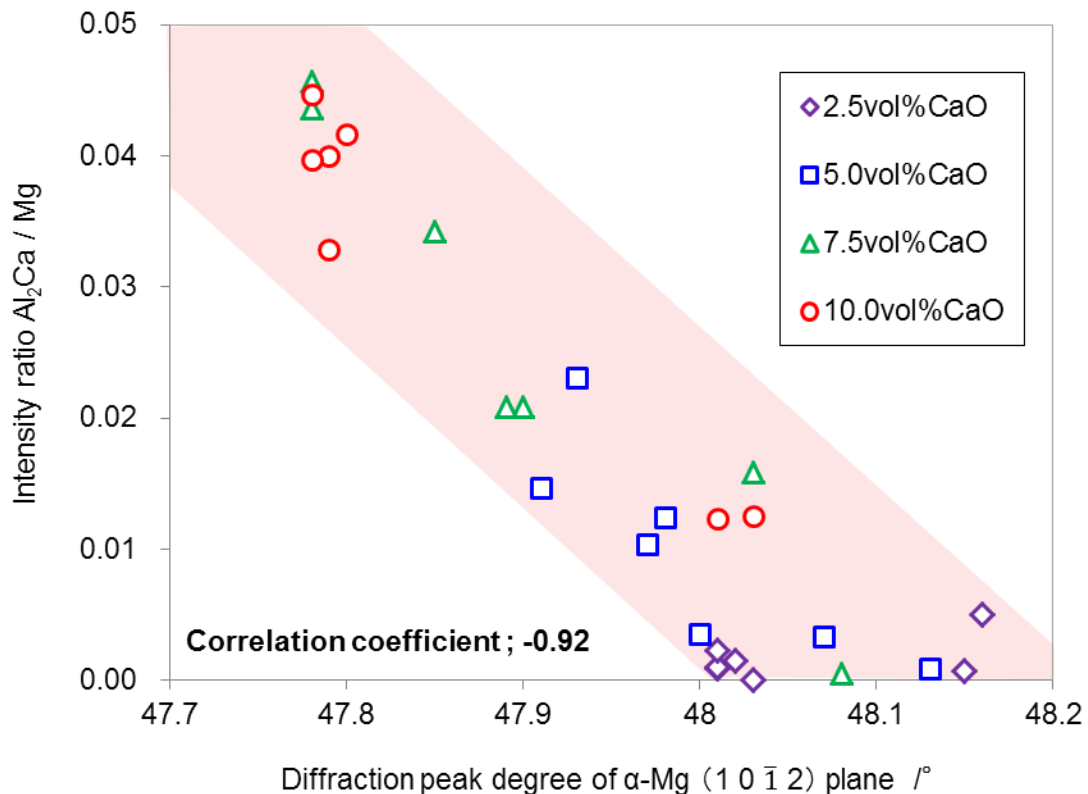


**Fig.4-16** TEM observation and TEM-EDS analysis on AZ61B precursor with 2.5vol% CaO particles after heat treatment at 500°C for 4h; TEM observation (a), EDS mapping analysis of Area A (b) and TEM diffraction analysis of Area B (c).

以上の結果を元に、 $\text{Al}_2\text{Ca}$ の生成とCaO粒子の熱分解に伴う $\alpha\text{-Mg}$ 母相へのCa原子の供給量の関係について考察する。Fig.4-15の各試料の $\alpha\text{-Mg}$  ( $2\theta=36.6^\circ$ )と $\text{Al}_2\text{Ca}$  ( $2\theta=31.5^\circ$ )の回折ピークの積分強度を算出し、 $\alpha\text{-Mg}$ の(1012)面のピーク位置に対して $\text{Al}_2\text{Ca}/\text{Mg}$ 値をプロットした結果をFig.4-17に示す。 $\alpha\text{-Mg}$ のピーク位置と $\text{Al}_2\text{Ca}/\text{Mg}$ 値には明確な負の相関が確認される。プロットした全データを対象に相関係数を算出すると、その絶対値は0.92と大きい。このことより、 $\text{Al}_2\text{Ca}$ の生成挙動が $\alpha\text{-Mg}$ 母相へのAl原子およびCa原子の固溶量の影響を受



けていることは明らかである。このうち、Al原子の固溶量の減少は $\text{Al}_2\text{Ca}$ 生成の結果として生じていることを踏まえると、 $\text{Al}_2\text{Ca}$ の生成挙動は、CaO粒子の熱分解に伴う $\alpha\text{-Mg}$ 母相へのCa原子の供給量に依存して進行すると考えられる。すなわち、Ca原子の供給量が増加するに伴い、まず $\alpha\text{-Mg}$ 母相中へのCa原子の固溶が進行する。さらに、固溶限を超えてCa原子が $\alpha\text{-Mg}$ 母相中へ供給されると、 $\text{Al}_2\text{Ca}$ 等の化合物を形成する。なお、上述の通り、 $\alpha\text{-Mg}$ 母相へのCa原子の固溶量の増加と $\text{Al}_2\text{Ca}$ 等の化合物形成によるAl原子の固溶量の減少は、いずれも $\alpha\text{-Mg}$ のピーク位置を低角側にシフトさせる。そのため、 $\alpha\text{-Mg}$ のピーク位置をもって $\alpha\text{-Mg}$ 母相へのCa原子の供給量を把握することが可能であると考えられる。その点を考慮すると、Fig.4-17の結果はCaO粒子の熱分解に伴う $\alpha\text{-Mg}$ 母相へのCa原子の供給量と $\text{Al}_2\text{Ca}$ の生成挙動の関係を表すものであり、両者には明確な相関があることが明らかである。



**Fig.4-17** Dependence of  $\alpha\text{-Mg}$  diffraction peak degree on intensity ratio of  $\text{Al}_2\text{Ca}$  and Mg peaks in AZ61B precursors with CaO particles.

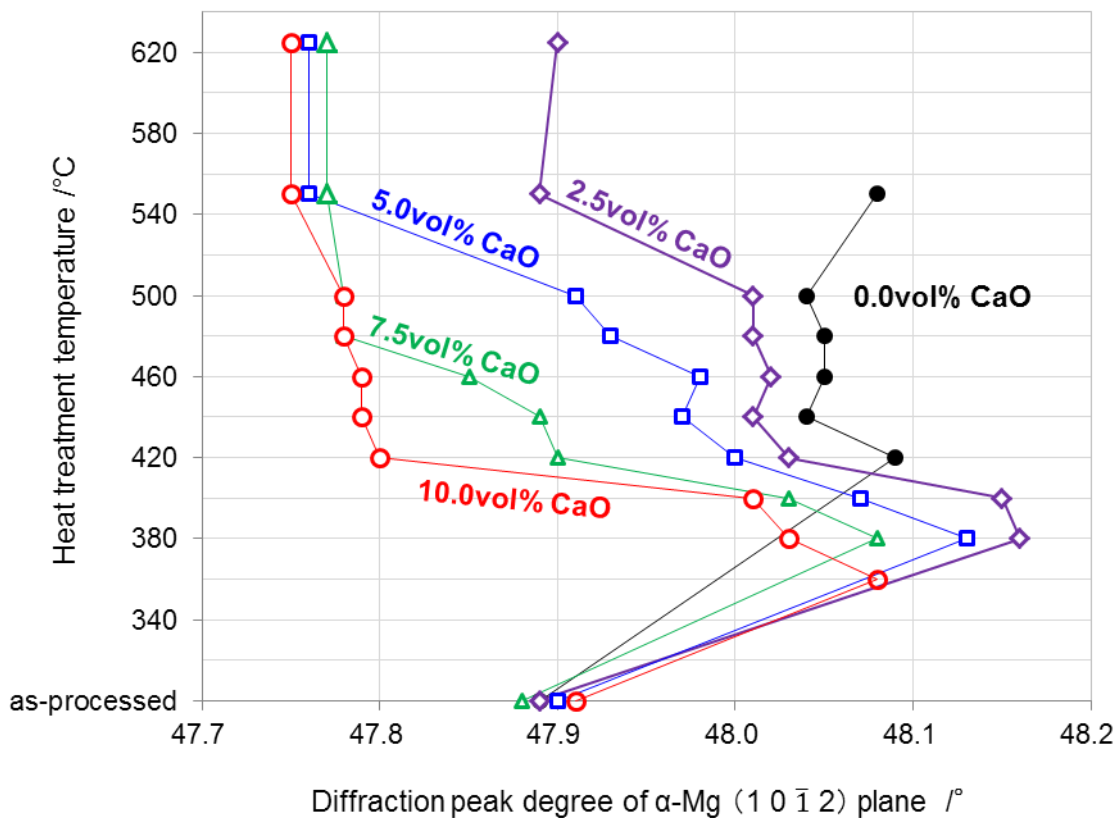
#### 第4章 Mg-Al 合金における CaO の熱分解に伴う Al-Ca 系化合物の固相合成機構の解明

本節の最後に、 $\alpha$ -Mg母相へのCa原子の供給量と熱処理温度の関係について説明する。

Fig.4-15の各試料のXRD結果について、 $\alpha$ -Mgのピーク位置と熱処理温度の関係をまとめてFig.4-18に示す。まず、いずれのプリカーサにおいても熱処理温度が低温の場合、 $\beta$ 相の分解に伴うAl原子の固溶によって $\alpha$ -Mgのピークが高角側にシフトするのは上述のとおりである。熱処理温度の上昇に伴い、同ピークシフトは低角側に転じるが、その温度はCaO添加量にかかわらず360～400℃とほぼ一定である。上述の通り、同ピークの低角側へのシフトをCaO粒子の熱分解に伴う $\alpha$ -Mg母相へのCa原子の供給量と捉えると、いずれのプリカーサにおいてもCaO粒子の熱分解は360℃～400℃の温度ですでに開始していることが分かる。次に、熱処理温度が400℃から420℃になることで、いずれのプリカーサでもピークは大きく低角側にシフトしており、同温度にてCaO粒子の熱分解が大きく進行したことが分かる。また、そのピークシフト量はCaO添加量の増加に伴って順次増大している。これはCaO添加量が多いほど、CaO粒子と $\alpha$ -Mg母相の総接触面積が大きくなることにより、同じ熱処理条件であってもより多くのCaOが熱分解する結果、 $\alpha$ -Mg母相に供給されるCa原子も多くなることで説明できる。仮に図中最も高角側にピークが検出された2.5vol%CaO添加材の380℃でのピーク位置( $2\theta=48.16^\circ$ )を基準とした場合、熱処理温度が420℃での各プリカーサのピークシフト量はCaO添加量が2.5vol%で $0.13^\circ$ 、5.0vol%で $0.16^\circ$ 、7.5vol%で $0.26^\circ$ 、10.0vol%で $0.36^\circ$ であり、概ねCaO添加量と比例してピークシフト量が大きくなる。なお、2.5vol%CaO添加材のピークシフト量( $0.13^\circ$ )がCaO添加量と比較して大きい傾向にあるが、これは上述したとおり420℃では $\beta$ 相が一部再析出していることに起因して、Al原子固溶量が減少していることによるものである。次に、熱処理温度が440℃以上の場合、CaO添加量が7.5vol%以下のプリカーサにおいては、温度上昇に伴ってピーク位置が徐々に低角側にシフトするが、そのピークシフト量は400℃から420℃にかけての変化と比べて緩やかである。これはCaO粒子の熱分解速度の影響によるものであり、4.4節にて詳述する。一方、10.0vol%CaO添加材では熱

第4章 Mg-Al 合金における CaO の熱分解に伴う  
Al-Ca 系化合物の固相合成機構の解明

処理温度が420°C～500°Cの場合、 $\alpha$ -Mgのピーク位置はほとんど変化せず、液相反応によってCaO粒子が完全反応した550°C以上のピーク位置とほぼ同じである。これはCa原子の固溶量が固溶限に到達しており一定であることに加えて、 $\alpha$ -Mg母相中に固溶していたAl原子も十分に化合物形成に寄与したことにより、Al原子の固溶量も一定となったことが要因の一つと考えられる。



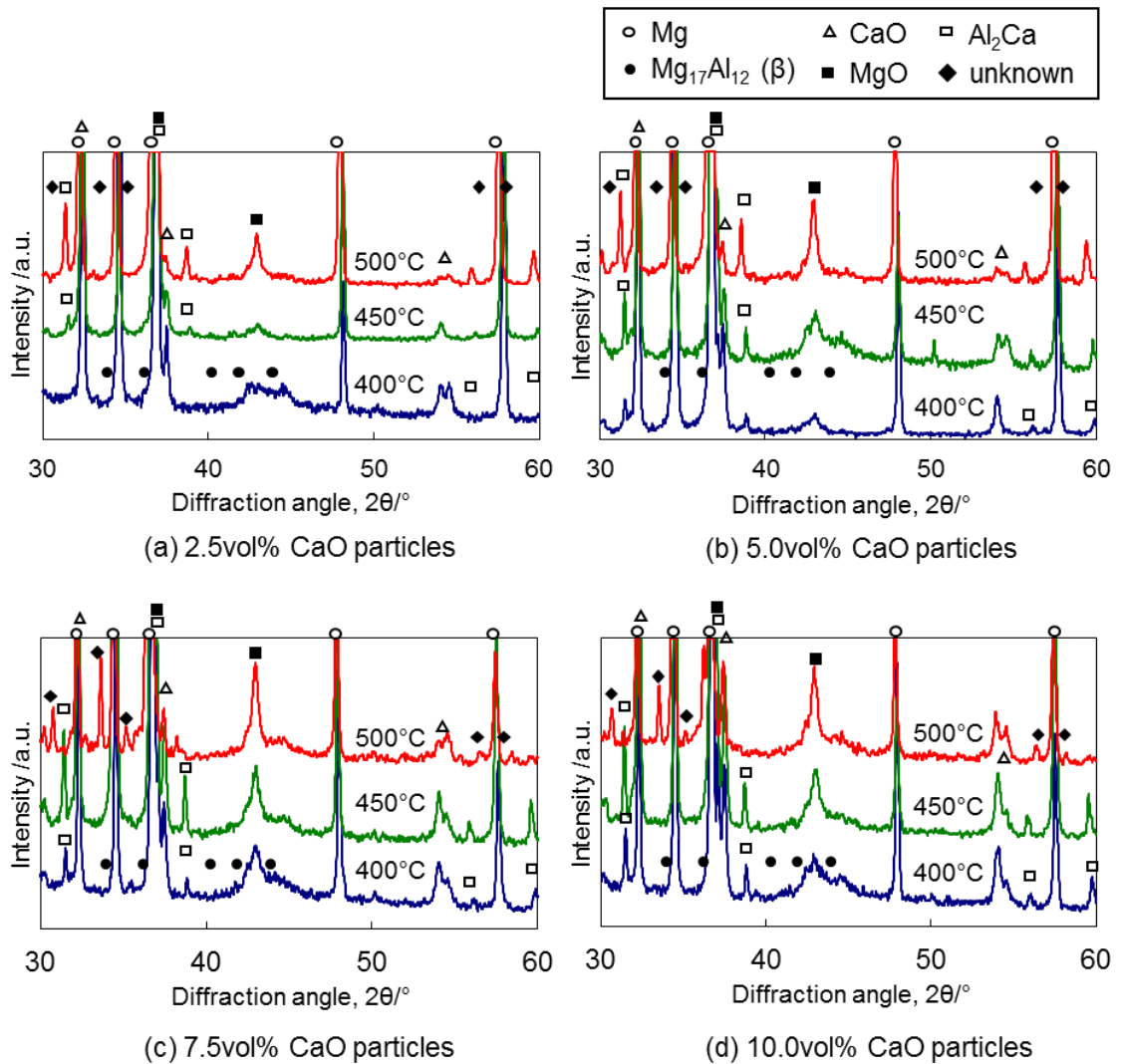
**Fig.4-18** Dependence of  $\alpha$ -Mg diffraction peak degree in AZ61B precursors with CaO particles on heat treatment temperature.

#### 4.4 Al-Ca系化合物合成の進行に及ぼす熱処理時間の影響

前節までの結果より、 $\text{Al}_2\text{Ca}$ 生成反応の進行は、CaO粒子の熱分解に伴う $\alpha\text{-Mg}$ 母相へのCa原子の供給量に依存していることが明らかとなった。このことより、前章のFig.3-11において、2.5vol%CaO添加材では500°C以下の熱処理で $\text{Al}_2\text{Ca}$ の固相合成が確認できなかった理由としては、CaO粒子の熱分解によるCa原子の供給量が不足していたことが推測される。同試料では、液相を生じる550°C以上の熱処理では $\text{Al}_2\text{Ca}$ が検出されていることを踏まえると、CaOの熱分解反応を十分に進行させることができれば、500°C以下の熱処理であっても $\text{Al}_2\text{Ca}$ を粒子状に固相合成できると考えられる。そこで本節では、上記の仮説を立証すべく、各プリカーサに長時間の熱処理を施すことで $\text{Al}_2\text{Ca}$ の合成挙動を調査する。また、その結果に基づき、熱処理時間とCaO粒子の熱分解の進行および $\text{Al}_2\text{Ca}$ 生成の関係について考察する。AZ61B合金チップにCaO粒子を2.5, 5.0, 7.5, 10.0vol%添加した混合粉末を投入原料とし、ECABMA加工により作製した複合プリカーサに対して、400°Cから500°Cの種々の温度にて熱処理を施した。熱処理はArガス雰囲気中で行い、熱処理時間は24hとした。得られた熱処理材のXRD結果をFig.4-19に示す。まずCaO添加量が7.5vol%以上のプリカーサにおいて、500°Cの熱処理後には $\text{Al}_2\text{Ca}$ は検出されず、XRDで同定できないunknownの化合物の生成が確認できる。Fig.4-20に示す10.0vol%CaO添加材のSEM-EDS観察結果によると、Al原子およびCa原子を含む化合物が生成しており、その形状は長さ10 $\mu\text{m}$ 以上の棒状もしくは直径約1 $\mu\text{m}$ の粒子状である。長時間の熱処理によってCaO粒子の熱分解が進行し、 $\alpha\text{-Mg}$ 母相へのCa原子の供給量が増大したことにより、安定生成相が変化したものと考えられる。Fig.4-19より、このunknownの化合物を除くと、CaO添加量が5.0vol%以上のプリカーサではすべての熱処理温度で $\text{Al}_2\text{Ca}$ が生成しており、そのピークは前章Fig.3-11の4h熱処理の場合よりも顕著に検出される。一方、2.5vol%CaO添加材においても、450°Cおよび500°Cの熱処理によって $\text{Al}_2\text{Ca}$ の生成が確認できる。このうち450°Cで24hの熱処理を施した試料の

第4章 Mg-Al 合金における CaO の熱分解に伴う  
Al-Ca 系化合物の固相合成機構の解明

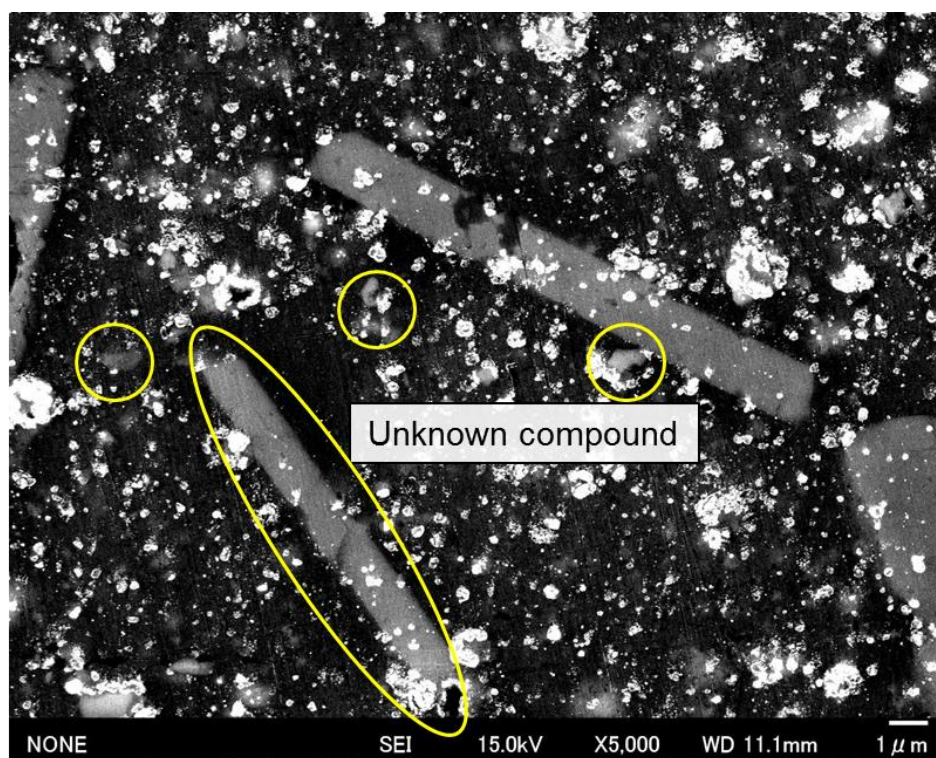
SEM-EDS観察結果をFig.4-21に示す. 分散量はわずかであるものの, 直径 $2\mu\text{m}$ 以下の微細な $\text{Al}_2\text{Ca}$ 粒子が観察される. 前章Fig.3-11では同温度での熱処理後に $\text{Al}_2\text{Ca}$ が検出されなかったことを踏まえると, いずれのプリカーサにおいても熱処理時間の長時間化によってCaO粒子の熱分解が進行し,  $\text{Al}_2\text{Ca}$ の合成反応が促進されたといえる.



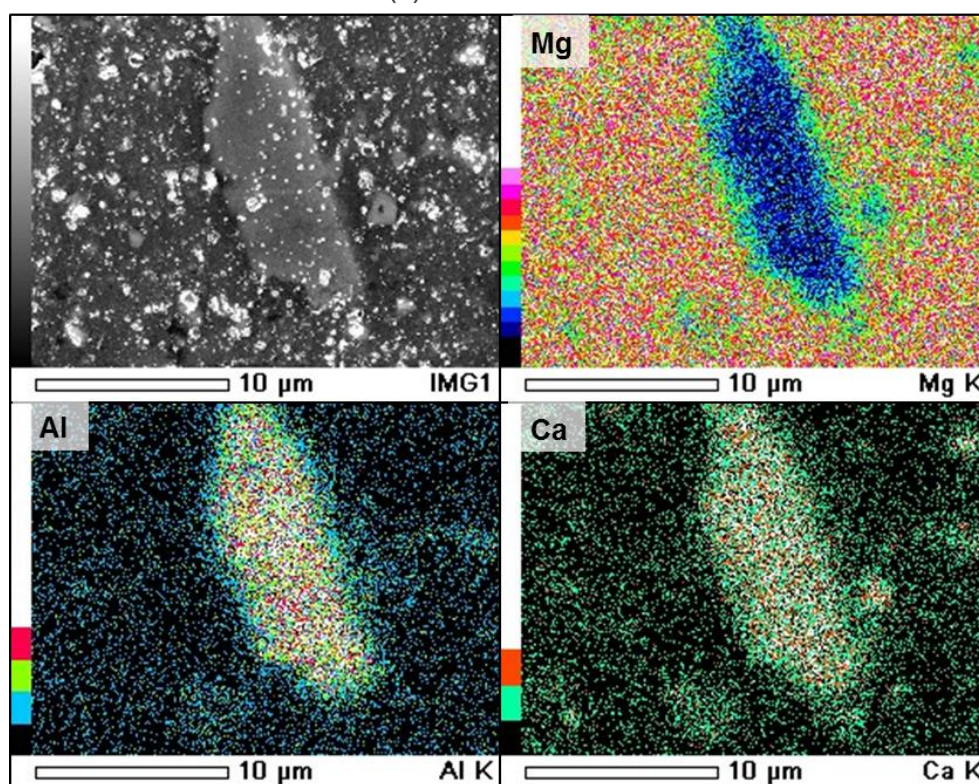
**Fig.4-19** XRD patterns of AZ61B precursors with CaO particles after heat treatment for 24h; 2.5vol% CaO (a), 5.0vol% CaO (b), 7.5vol% CaO (c) and 10.0vol% CaO (d) .



第 4 章 Mg-Al 合金における CaO の熱分解に伴う  
Al-Ca 系化合物の固相合成機構の解明



(a) SEM observation

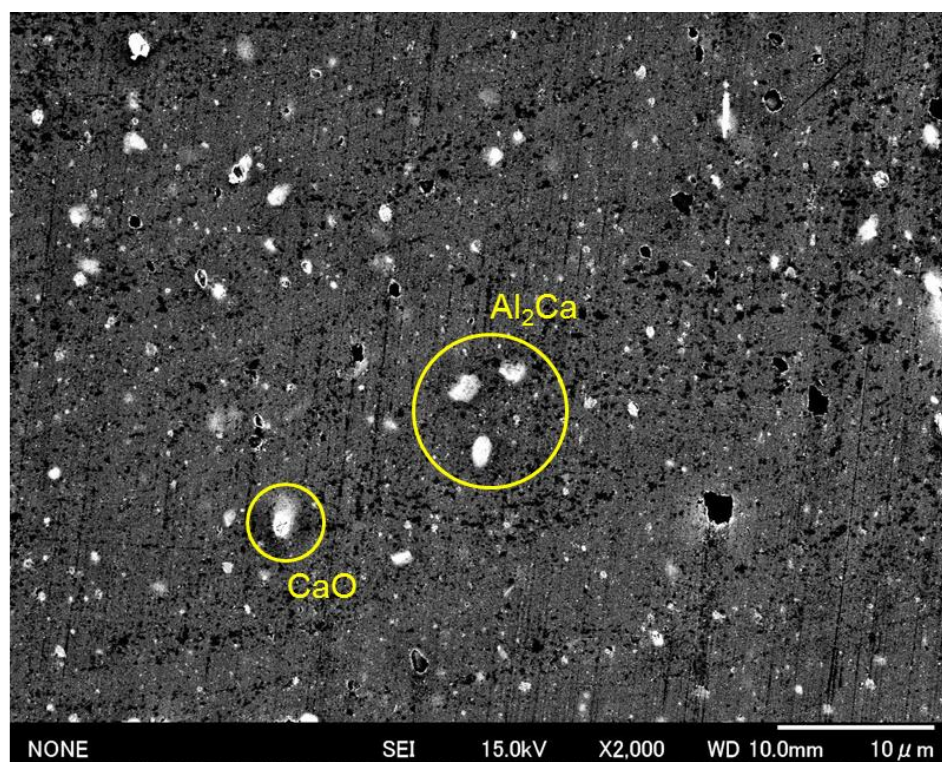


(b) EDS analysis results

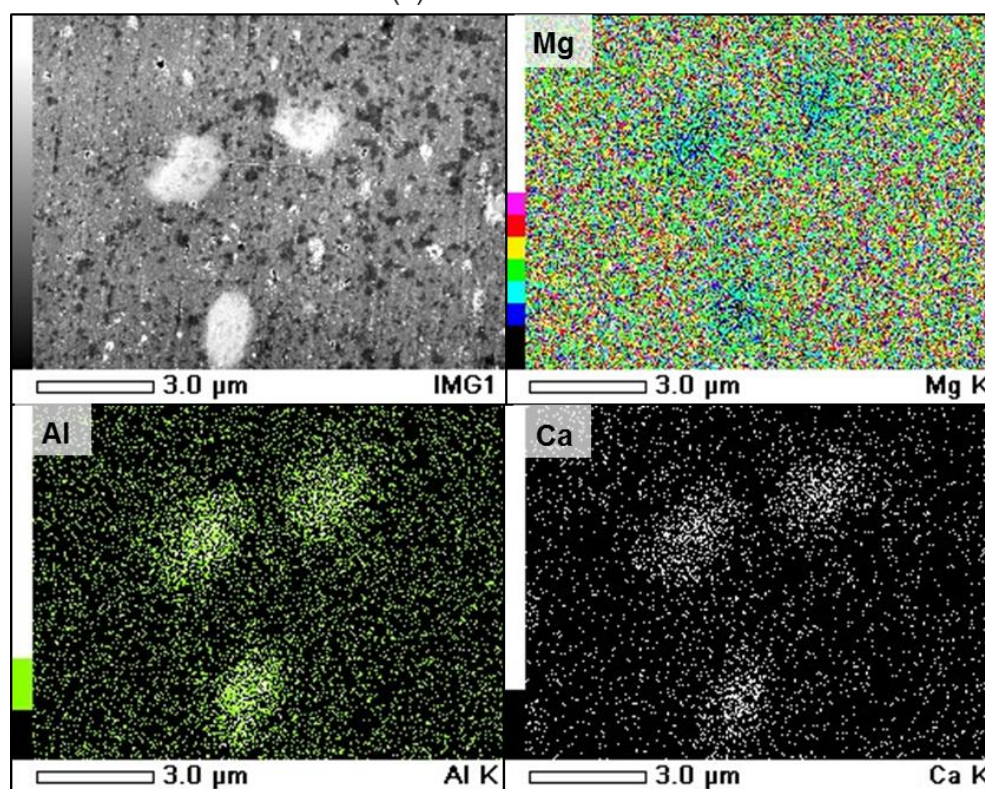
**Fig.4-20** SEM-EDS analysis results of AZ61B precursor with 10.0vol% CaO particles after heat treatment at 500°C for 24h; SEM observation (a) and EDS analysis results (b).



第 4 章 Mg-Al 合金における CaO の熱分解に伴う  
Al-Ca 系化合物の固相合成機構の解明



(a) SEM observation



(b) EDS analysis results

**Fig.4-21** SEM-EDS analysis results of AZ61B precursor with 2.5vol% CaO particles after heat treatment at 450°C for 24h; SEM observation (a) and EDS analysis results (b).

#### 第4章 Mg-Al 合金における CaO の熱分解に伴う Al-Ca 系化合物の固相合成機構の解明

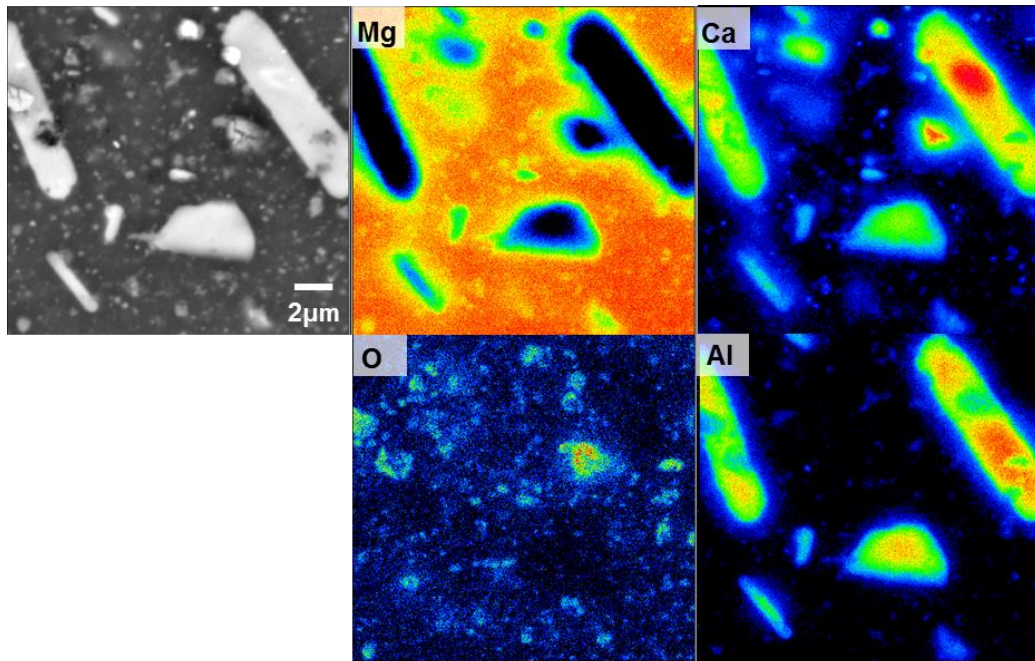
次に, Fig.4-20に観察されたunknownの化合物を同定するため, EPMAによる元素分析を行った. 分析対象は10.0vol%CaO添加材に対して500°Cで24hの熱処理を施した試料とした. 面分析および線分析の結果をFig.4-22に示す. 同図(a)より, 本化合物はAl元素およびCa元素を含有している一方で, Mg元素については $\alpha$ -Mg母相よりも相対的に検出量が少なくなっていることから, 同元素を含有しているか否かの特定は困難である. 一方, 同図(b)によると, 大きさの異なる2個の化合物(A, B)ではMg元素の検出量が大きく異なる. これはEPMAによる分析結果が化合物近傍の $\alpha$ -Mg母相由来のMg元素も検出しているためであり, Mg元素の検出量は化合物本来のMg組成と比べて高いことを示唆している. それゆえに, 寸法の小さい化合物Aはより大きな化合物BよりもMg元素の検出量が多い. 一方で, 化合物Bの中心付近である領域CにおいてはMg, Al, Caの検出量はいずれも一定値を示すことから, この領域は $\alpha$ -Mg素地の影響を受けていないと考えられる. このことより, 本化合物はMg元素も含有するものであり, Mg-Al-Ca系の金属間化合物であると結論付けられる. 次に, 同化合物の点分析結果をFig.4-23に示す. 測定は11点にて実施した. ここでは3.2節のFig.3-18にて実施したのと同様に, 原子数比率Ca/Alおよび(Mg+Al)/CaとMg組成の関係で測定結果を整理した. 同化合物のMg組成は測定点によって非常に大きなバラツキが確認されるが, これは化合物近傍の $\alpha$ -Mg母相由来のMg元素を検出していることに起因するものであることは上述の通りである. 同図(a)より, 同化合物のCa/Al比率はMg組成に関わらず0.67~0.81の範囲で概ね一定である. 一方, 同図(b)の(Mg+Al)/Ca比率についてはMg組成との間に明確な正の相関が確認でき, Mg組成の増加とともに大きくなる. このことから, 同化合物の組成は測定点に関わらず概ね一定である一方で, 周囲のMg素地の検出により(Mg+Al)/Ca比率が大きく変化しており, 同化合物の(Mg+Al)/Ca比率の真値はその最小値である2に近い値であると考えられる. 以上のCa/Al値(0.67~0.81)および(Mg+Al)/Ca値(およそ2)を, 3.2節においてTable 3-1に示したAl-Ca-Mg系化合物のCa/Alおよび(Mg+Al)/Ca値と比較すると, 同化合物は



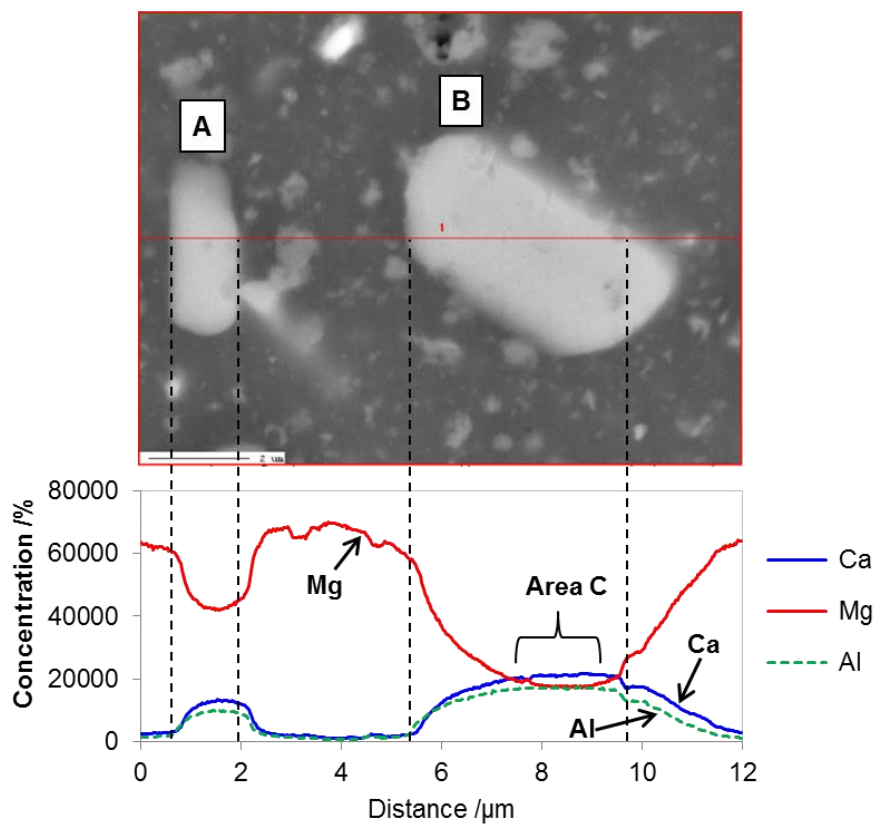
#### 第4章 Mg-Al 合金における CaO の熱分解に伴う Al-Ca 系化合物の固相合成機構の解明

(Mg,Al)<sub>2</sub>Caと同定できる。なお、本研究ではこれまでに3.2節および4.2節においても(Mg,Al)<sub>2</sub>Caの生成を確認している。しかし、Fig.3-18, Table 4-2, Fig.4-23のそれぞれで示したように各化合物のCa/Al比率は異なる値を示す。これは4.2節にて上述した通り、(Mg,Al)<sub>2</sub>Ca はMg原子とAl原子の構成割合によって組成および格子定数が変化すること起因しており、その結果、本研究で生成が確認された3種類の(Mg,Al)<sub>2</sub>Caも互いに異なる結晶構造(格子定数)を有していると考えられる。

第 4 章 Mg-Al 合金における CaO の熱分解に伴う  
Al-Ca 系化合物の固相合成機構の解明



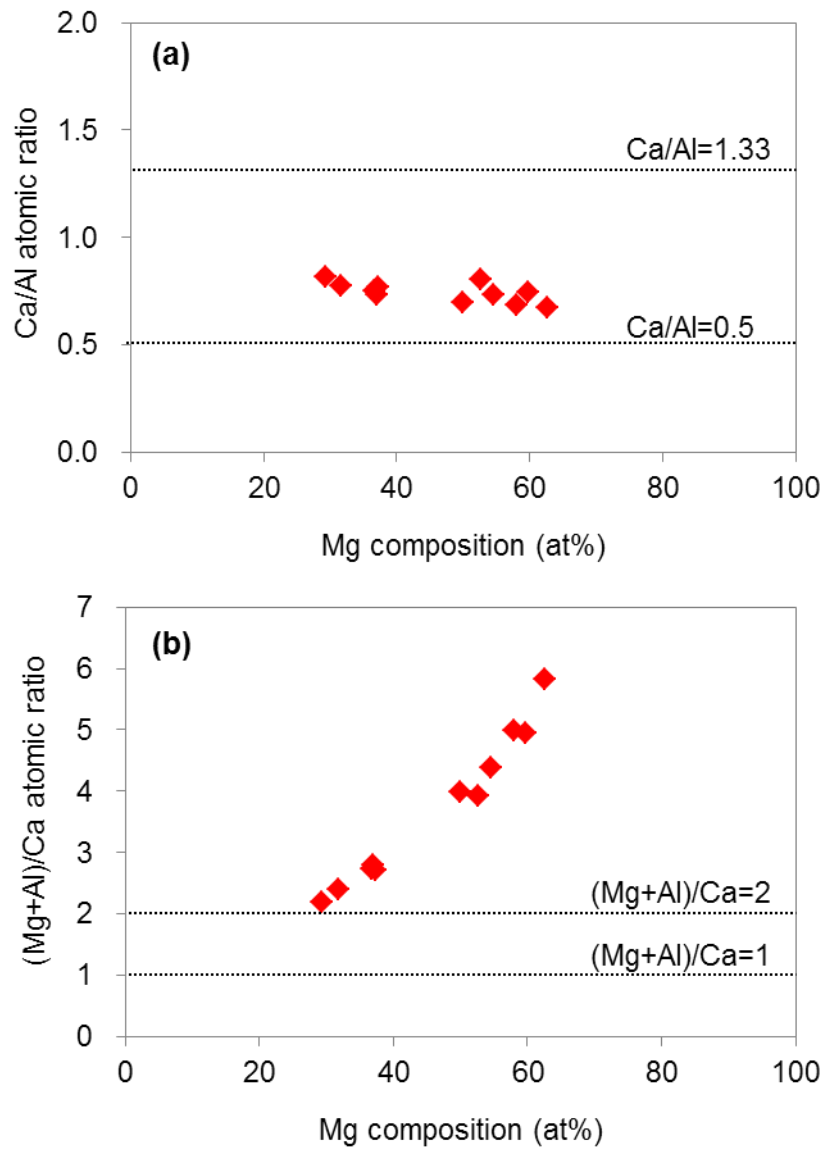
(a) Mapping analysis



(b) Line analysis

**Fig.4-22** EPMA analysis results of AZ61B precursor with 10.0vol% CaO particles after heat treatment at 500°C for 24h; mapping analysis (a) and line analysis (b).

第 4 章 Mg-Al 合金における CaO の熱分解に伴う  
Al-Ca 系化合物の固相合成機構の解明

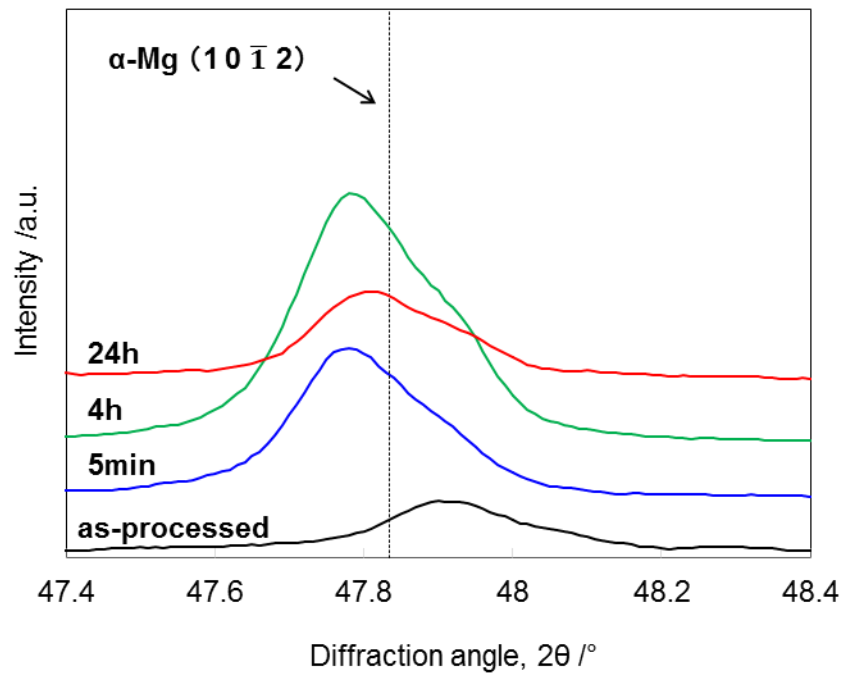


**Fig.4-23** EPMA point analysis result of AZ61B precursor with 10.0vol% CaO particles after heat treatment at 500 °C for 24h; Ca/Al atomic ratio (a) and (Mg+Al)/Ca atomic ratio (b).

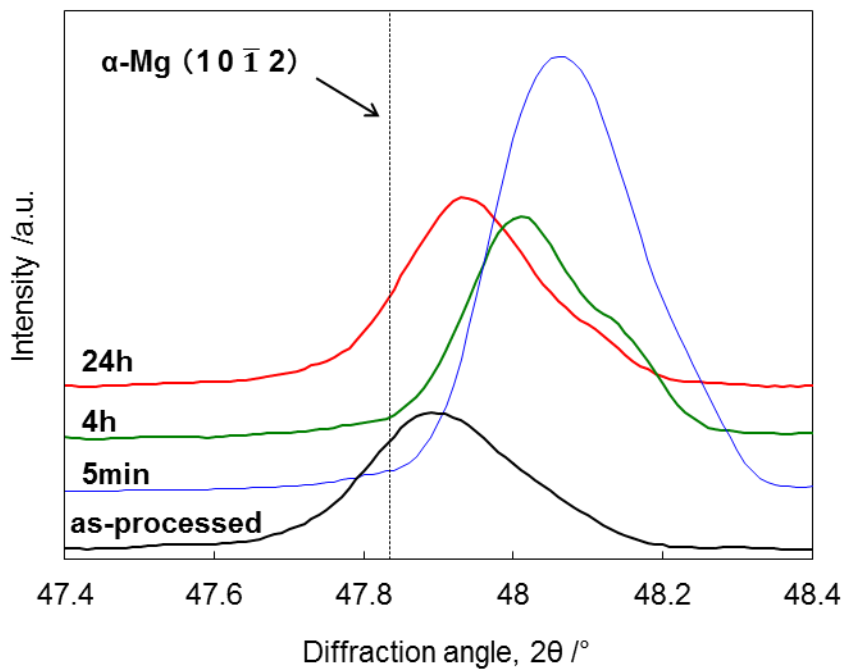
#### 第4章 Mg-Al 合金における CaO の熱分解に伴う Al-Ca 系化合物の固相合成機構の解明

以上の結果より、熱処理時間の長時間化に伴ってCaO粒子の熱分解が進行し、 $\text{Al}_2\text{Ca}$ もしくは $(\text{Mg},\text{Al})_2\text{Ca}$ の合成反応が促進されることが明らかとなった。そこで、前節と同様、XRDによる $\alpha\text{-Mg}$ のピーク位置の変化を解析することで、時間の経過に伴う $\alpha\text{-Mg}$ 母相へのCa原子の供給量の推移を調査した。CaO添加量が2.5vol%および10.0vol%のそれぞれのプリカーサに対して500°Cで5min, 4h, 24hの熱処理を施した。得られた試料のXRD結果をFig.4-24に示す。いずれのプリカーサにおいても熱処理前には $\alpha\text{-Mg}$ のピーク位置は点線で示す $\alpha\text{-Mg}$ の(1012)面のピークよりも若干であるが高角側にシフトしているが、これは上述の通りAl原子の固溶によるものである。一方、500°Cでの熱処理を施すと、10.0vol%CaO添加材においては、いずれの熱処理時間でも $\alpha\text{-Mg}$ のピーク位置は大きく低角側にシフトする。そのピーク位置は $2\theta=47.78^\circ$ 付近で熱処理時間によらず一定であることから、同試料においてはわずか5minの熱処理であってもCa原子は固溶限まで固溶するとともに、化合物生成によってAl原子の固溶量も減少しているといえる。これは熱処理初期段階において、化合物形成に十分な量のCa原子が、すでにCaO粒子の熱分解によって $\alpha\text{-Mg}$ 母相に供給されたことを意味する。次に2.5vol%CaO添加材においては、熱処理時間が5minの場合、 $\alpha\text{-Mg}$ のピーク位置は大きく高角側にシフトする。これは上述の通り、 $\beta$ 相の分解によって生じたAl原子が $\alpha\text{-Mg}$ 母相に固溶することに起因する。一方、熱処理時間が4h, 24hと増大するにつれてそのピーク位置は徐々に低角側に移行する。時間の経過とともにCaO粒子の熱分解が進行することによって、 $\alpha\text{-Mg}$ 母相に供給されて固溶するCa原子が増加すること、および $\text{Al}_2\text{Ca}$ の生成によってAl原子の固溶量が減少することを裏付ける結果といえる。本結果からも、CaO粒子の熱分解による $\alpha\text{-Mg}$ 母相へのCa原子の供給量が $\text{Al}_2\text{Ca}$ 等の化合物生成の進行に寄与することは明らかである。以上の結果より、CaO添加量が2.5~10.0vol%のすべてのプリカーサにおいて、CaO粒子の熱分解反応を十分に進行させることができれば、 $\text{Al}_2\text{Ca}$ を粒子状に固相合成できることが実証された。

第4章 Mg-Al 合金における CaO の熱分解に伴う  
Al-Ca 系化合物の固相合成機構の解明



(a) 10.0vol% CaO particles



(b) 2.5vol% CaO particles

**Fig.4-24** XRD patterns of AZ61B precursors with CaO particles in as-processed state and after heat treatment at 500°C; 10.0vol% CaO (a) and 2.5vol% CaO (b).

#### 第4章 Mg-Al 合金における CaO の熱分解に伴う Al-Ca 系化合物の固相合成機構の解明

本節の最後に、 $\text{Al}_2\text{Ca}$ 化合物の生成反応における反応速度について言及する。Fig.4-5, Fig.4-24によると、10.0vol%CaO添加材においては、わずか5minの短時間熱処理によっても化合物形成に十分な量のCa原子が $\alpha\text{-Mg}$ 母相に供給されている。一方、Fig.3-11, Fig.4-19, Fig.4-24によると、2.5vol%CaO添加材の場合、4hの熱処理後にも $\text{Al}_2\text{Ca}$ は生成しておらず、 $\alpha\text{-Mg}$ 母相へのCa原子の固溶量もごくわずかである。同試料では24hの熱処理を施すことで初めて $\text{Al}_2\text{Ca}$ が検出されており、その反応速度は非常に遅いといえる。一方、両試料のCaOの添加量には4倍の差異しかなく、Fig.3-13に示したように分散するCaO粒子の大きさにも明確な差異は見受けられないことから、10.0vol%CaO添加材において $\alpha\text{-Mg}$ 素地と接触しているCaO粒子の総表面積は2.5vol%CaO添加材のたかだか4倍と推定される。すなわち、熱処理時間の経過とともに常に一定の割合でCaO粒子の熱分解が進行すると仮定した場合、単純計算で、2.5vol%CaO添加材では、10.0vol%CaO添加材の4倍の時間で化合物形成に十分なCa原子が $\alpha\text{-Mg}$ 母相に供給されるべきである。にもかかわらず、上記のように化合物が検出されるまでの熱処理時間に大きな差異が存在することを踏まえると、CaO粒子の熱分解速度は一定ではないと考えられる。すなわち、熱処理の初期段階においては、 $\alpha\text{-Mg}$ 母相と接触しているCaO粒子表面全域において熱分解が進行することで、大量のCa原子が $\alpha\text{-Mg}$ 母相に供給される。その際のCa原子供給量はCaO粒子の総表面積に比例すると考えられるため、CaO粒子径が同等であることから、CaO添加量が10.0vol%の場合は、同2.5vol%に比べて4倍のCa原子が $\alpha\text{-Mg}$ 母相に供給されると推定される。その結果、10.0vol%CaO添加材では熱処理時間が5minであっても化合物形成が進行する一方で、2.5vol%CaO添加材では固溶限未満のCa原子しか $\alpha\text{-Mg}$ 母相に供給されないためにすべてのCa原子が固溶し、化合物は生成しない。一方、CaOの熱分解反応によって解離した酸素原子は周囲の $\alpha\text{-Mg}$ との酸化反応に寄与することで、Fig4-14に示すようにCaO粒子と $\alpha\text{-Mg}$ 母相の間にはMgO被膜が形成される。この被膜によりCaO粒子と $\alpha\text{-Mg}$ 母相の直接的な接

#### 第4章 Mg-Al 合金における CaO の熱分解に伴う Al-Ca 系化合物の固相合成機構の解明

触が抑制されるために、それ以降のCaO粒子の熱分解速度は著しく低下すると推測される。その結果、熱処理時間の長時間化による $\alpha$ -Mg母相へのCa原子の供給量は減少し、2.5vol%CaO添加材においては4hの熱処理後にも $\text{Al}_2\text{Ca}$ が検出されなかったと考えられる。次に、4.4節のFig.4-18において、CaO添加量が7.5vol%以下のプリカーサでは、熱処理温度が420°Cで $\alpha$ -Mgのピークが大きく低角側に移行する一方で、440°C以上では温度上昇に伴うピークシフトが緩やかである理由についても、上記の反応速度により説明することができる。すなわち、約420°C以上ではいずれの温度でもCaO粒子と $\alpha$ -Mg母相の接触により、一定量のCaO粒子の熱分解が進行するものと考えられる。他方、上記のMgO被膜が形成されることにより、それ以上のCaO粒子の熱分解速度は低下する。その速度は熱処理温度の上昇とともに徐々に早くなると推測されるが、MgO被膜形成前の一定量のCaO粒子の熱分解と比較すると進行は遅いために、温度上昇に対する $\alpha$ -Mg母相へのCa原子の供給量の増加は緩やかになると考えられる。また、MgO被膜はFig4-14に示すようにCaO粒子と $\alpha$ -Mg素地の界面に形成されることから、CaO粒子の熱分解の進行とともにその被膜厚さは徐々に厚くなるものと考えられる。そのため、CaO粒子の熱分解速度は、熱処理初期段階以降も時間の経過とともに徐々に低下することが推測される。



#### 4.5 合成反応に伴う生成相の変遷に関する理論的考察

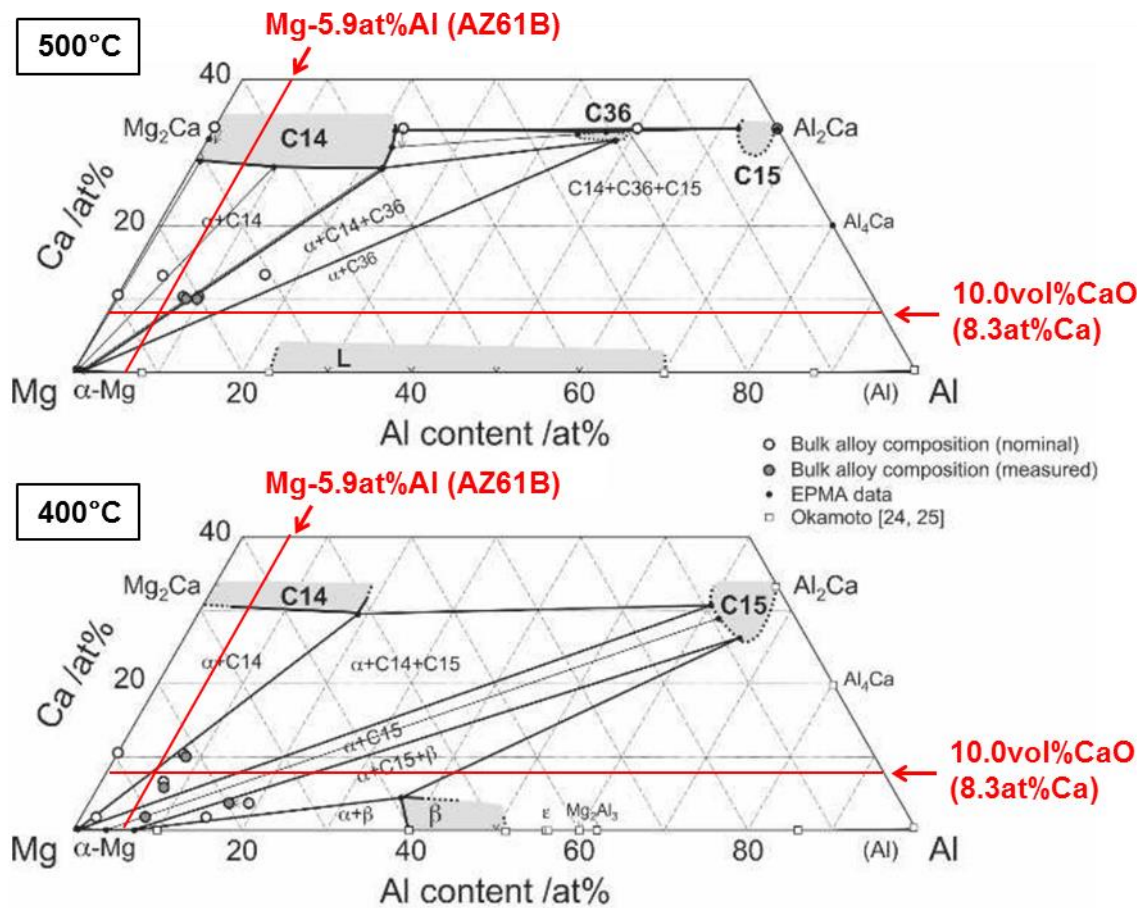
前節までの議論により, Mg-Al合金中におけるCaO粒子の熱分解を伴う $\text{Al}_2\text{Ca}$ 金属間化合物の固相合成機構を明らかにした. すなわち, まずMg-Al合金中においてCaO粒子は熱分解し, その結果生じたCa原子は $\alpha$ -Mg母相に固溶し拡散する. 熱分解により生じたCa原子の総量が固溶限を超えると,  $\alpha$ -Mg母相中の固溶Al原子と反応することで $\text{Al}_2\text{Ca}$ を生成する. その際, CaO添加量によって $\alpha$ -Mg母相中へのCa原子の供給量が異なることに起因して,  $\text{Al}_2\text{Ca}$ が生成する熱処理条件にも差異が生じることが明らかになった. しかしながら, 前章および本章のこれまでの議論では,  $\text{Al}_2\text{Ca}$ の他に $(\text{Mg},\text{Al})_2\text{Ca}$ の生成も確認されている. とりわけ, 前節にてFig.4-19で報告したように, 10.0vol%CaO添加材において熱処理時間が4hから24hに増大することで, 安定生成相が $\text{Al}_2\text{Ca}$ から $(\text{Mg},\text{Al})_2\text{Ca}$ に変化する原因については明らかではない. そこで本節では, 本研究の複合プリカーサにおける生成相について, 既往研究において報告されているMg-Al-Ca三元系状態図を引用して考察を行う.

第3章および4.2節でも述べたように, Mg-Al-Ca系合金については近年, 数多くの研究が行われており, Table 3-1に示す化合物が存在することが報告されている[2-9,12-19]. このうちMg元素を主成分とする合金においては,  $\text{Mg}_2\text{Ca}$ ,  $\text{Al}_2\text{Ca}$ ,  $(\text{Mg},\text{Al})_2\text{Ca}$ の3種類のラーベス相が生成することが広く知られている[2-7,15-19]. これらの化合物はいずれも固溶限を有し, Mg原子とAl原子が置換することでその化合物組成が変化する[2,4,5,8]. Ameriounら[8]によると,  $\text{CaAl}_{2-x}\text{Mg}_x$ の組成を有する化合物は,  $0 \leq x < 0.24$ の範囲では立方晶系のC15型ラーベス相である $\text{Al}_2\text{Ca}$ として存在し,  $1.51 < x \leq 2.0$ の範囲では六方晶系のC14型ラーベス相である $\text{Mg}_2\text{Ca}$ として存在する. そして $0.66 < x < 1.07$ の範囲では, 両者の中間的な構造を有する六方晶系のC36型ラーベス相である $(\text{Mg},\text{Al})_2\text{Ca}$ を形成する. こうした結晶構造に起因して, Mg元素を主成分とするMg-Al-Ca系合金においては, 合金中に含まれるCa/Alの比率によって生成相が異なることが報告されている[17-19]. Ninomiyaら[17]は, 溶製法により作製した

#### 第4章 Mg-Al 合金における CaO の熱分解に伴う Al-Ca 系化合物の固相合成機構の解明

Mg-(3-9)wt%Al-Ca合金において、Ca/Alの質量比率が0.8を境に生成相が変化し、0.8以上では $\text{Mg}_2\text{Ca}$ と $\text{Al}_2\text{Ca}$ が共存するのに対し、0.8未満では $\text{Al}_2\text{Ca}$ のみが生成することを報告している。またLiangら[18]によると、溶製法においてCa/Alの質量比率が0.12では $\text{Al}_2\text{Ca}$ が、0.32では $(\text{Mg},\text{Al})_2\text{Ca}$ が、0.54では $(\text{Mg},\text{Al})_2\text{Ca}$ および $\text{Mg}_2\text{Ca}$ がそれぞれ生成する。Zhangら[19]も同様に、溶製法により作製したMg-Al-Ca合金中の質量比率Ca/Alが0.4から1.0に増大する過程で、生成相が $\text{Al}_2\text{Ca}$ から $(\text{Mg},\text{Al})_2\text{Ca}$ 、 $\text{Mg}_2\text{Ca}$ へと順次変化することを報告している。一方で、各温度および組成における安定相の議論も活発に行われている。まず、三元系状態図データ集[10]によると、Mg元素を主成分とするMg-Al-Ca系合金では、290°C、370°C、450°Cのいずれの温度においても $\text{Al}_2\text{Ca}$ もしくは $\text{Mg}_2\text{Ca}$ が安定して生成する。一方で、近年の研究において報告されている400°Cおよび500°Cにおける三元系状態図を各論文[4-6]より引用してFig.4-25に示す。同図には、本研究において母合金として使用しているAZ61B合金をMg-Al二元系合金に換算した場合の組成(Mg-5.9at%Al)、および、10.0vol%のCaO粒子が完全に熱分解した場合のCa組成(8.3at%Ca)をそれぞれ赤線で加筆して示したほか、各文言・表示等の一部修正を加えている。同図(a)に示すSuzukiら[5]の報告によると、Mg-rich領域では500°CにおいてC36型ラーベス相である $(\text{Mg},\text{Al})_2\text{Ca}$ が安定して存在する一方で、400°Cでは $(\text{Mg},\text{Al})_2\text{Ca}$ は不安定となって分解し、 $\text{Mg}_2\text{Ca}$ および $\text{Al}_2\text{Ca}$ が生成する。同図(b)に示すJanzら[6]の報告においても、 $(\text{Mg},\text{Al})_2\text{Ca}$ が安定して存在できるのは500°C以上であると結論付けられており、400°Cでは $\text{Al}_2\text{Ca}$ が生成することとされている。一方で、同図(c)に示すKevorkovら[4]は、上記2つの研究における400°Cでの実験結果がMg-rich領域に限定されていることを根拠としてその検証が不十分であると主張しており、実験結果に基づいて $(\text{Mg},\text{Al})_2\text{Ca}$ と $\text{Al}_2\text{Ca}$ がいずれも400°Cで安定に存在することを報告している。これに対して、本研究で作製した複合プリカーサを用いた実験結果では、Fig.3-11およびFig.4-19に示したように、 $\text{Al}_2\text{Ca}$ は380~500°Cのいずれの温度でも安定して生成することが確認されており、

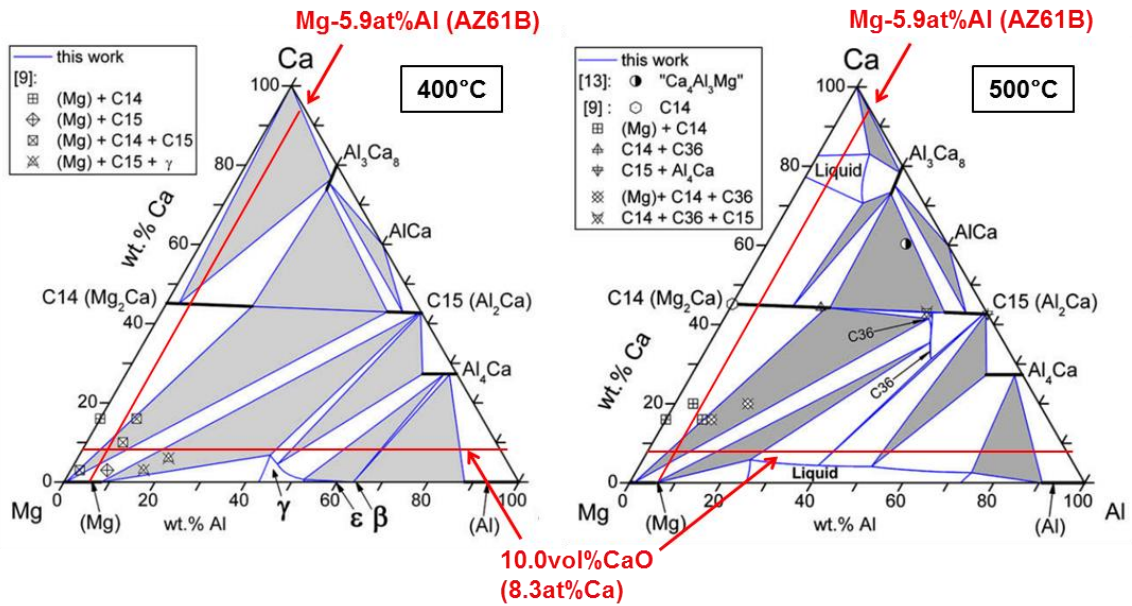
(Mg,Al)<sub>2</sub>CaもCaO添加量が7.5vol%以上の場合に500°Cで検出されている。500°Cで(Mg,Al)<sub>2</sub>CaとAl<sub>2</sub>Caの両方が確認されていることについては、Fig.4-25のいずれの三元系状態図からも説明することができない。しかし、同図(a)および(b)の500°Cの状態図はいずれも、本研究のプリカーサが対象としているAl組成が5.9at%付近かつCa組成が8.3at%以下における実験結果が含まれておらず、この領域において(Mg,Al)<sub>2</sub>CaとAl<sub>2</sub>Caの両方が安定して存在しうることを否定するものではない。ゆえに、同領域におけるMg-Al-Ca系合金の安定相についてはさらなる研究が待たれる。



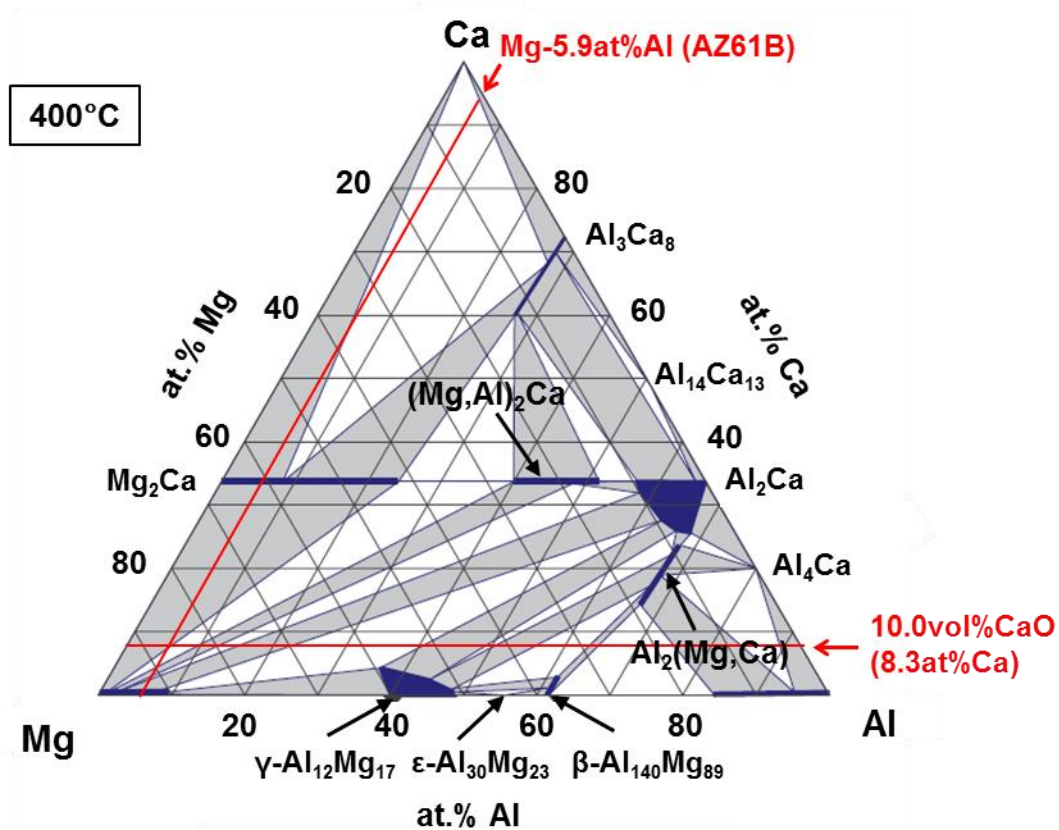
(a) 400°C and 500°C isothermal sections reported by Suzuki et al. [5]

**Fig.4-25** Mg-Al-Ca isothermal sections from previous literatures; 400°C and 500°C isothermal sections reported by Suzuki et al. [5] (a), 400°C and 500°C isothermal sections reported by Janz et al. [6] and 400°C isothermal section reported by Kevorkov et al. [4].

第 4 章 Mg-Al 合金における CaO の熱分解に伴う  
Al-Ca 系化合物の固相合成機構の解明



(b) 400°C and 500°C isothermal sections reported by Janz et al. [6]

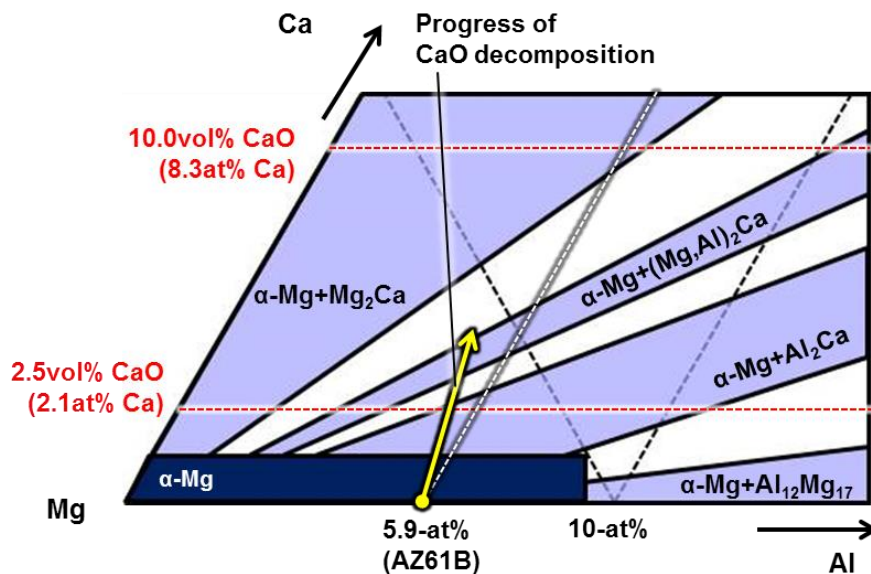


(c) 400°C isothermal section reported by Kevorkov et al. [4]

Fig.4-25 Continued.

第4章 Mg-Al 合金における CaO の熱分解に伴う  
Al-Ca 系化合物の固相合成機構の解明

以上の考察を前提として、ここではFig.4-25(c)に示すKevorkovら[4]の400°Cにおける三元系状態図に基づき、本研究において作製したプリカーサの反応進行過程を考察する。同状態図のMg-rich領域を拡大してFig.4-26に示す。まず、第2章においてTable 2-1に示したように、出発原料であるAZ61B合金チップにはMg, Al以外にもZnやMnを始めとする元素が微量に含まれている。しかしFig.3-11を始めとするここまでの議論においてこれらの微量元素による化合物生成への寄与が認められないことを踏まえて、簡単のために母合金はMg-Al二元系合金を仮定する。次に、原材料であるAZ61B合金チップのAl組成は6.41wt% (5.9at%)であるのに対し、4.2節においてTable 4-1に示したように、熱処理前のプリカーサの $\alpha$ -Mg母相には4.70at%のAl原子が固溶しており、残りは $\beta$ 相( $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ )および $\text{Al}_6\text{Mn}$ 粒子として存在する。しかしながら、上述したように $\beta$ 相( $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ )は熱処理初期段階において熱分解して $\alpha$ -Mg母相に固溶すること、また、 $\text{Al}_6\text{Mn}$ はその分散量が非常に微量であることを考慮し、ここではAZ61B合金に含まれるすべてのAl原子は $\alpha$ -Mg母相に固溶しているものと仮定する。以上の仮定のもとで、Fig.3-11およびFig.4-19に報告した実験結果を元に、CaO添加量が多い場合と少ない場合のそれぞれについて、500°Cにおける反応進行過程を以下に説明する。



**Fig.4-26** Enlarged view of Mg-rich corner of isothermal section of the Mg-Al-Ca phase diagram at 400°C from previous literature [4].

#### 第4章 Mg-Al 合金における CaO の熱分解に伴う Al-Ca 系化合物の固相合成機構の解明

CaO添加量が多い場合の反応進行モデルをFig.4-27に示す。これは例えばCaO添加量が10.0vol%のプリカーサが該当する。この場合、熱処理前のプリカーサは、CaO粒子が複数隣接して存在する同図(a)のモデルで表すことができる。500°Cでの熱処理初期段階においては、4.2節で説明したように、CaO粒子の熱分解によって生じたCa原子が $\alpha$ -Mg結晶粒界に沿って粒界拡散する。その際、CaO粒子が密に分布していることにより、結晶粒界の一部ではCa組成の高い領域が形成される(b-1)。これに伴い、 $\alpha$ -Mg母相に固溶している周囲のAl原子がCa原子に引きつけられることで同じく結晶粒界に濃化するため、Fig.4-11に示したように結晶粒界に沿ってAl原子とCa原子が分布する(b-2)。その結果、Fig.4-6に見るように結晶粒界に沿って棒状の $(\text{Mg,Al})_2\text{Ca}$ が析出する(b-3)。このとき母合金の組成はFig.4-26に黄色矢印で示した方向に遷移する。なお、同図における組成は、あくまでMg-Al-Ca合金とみなした場合の組成を対象としており、残留CaO粒子および反応の結果として生じるMgOについては考慮していない。CaO添加量が多い場合、この初期段階で熱分解するCaOの総量が多いため、固溶限を超えるCa原子が $\alpha$ -Mg母相へ供給され、母合金の組成は図中の $\alpha$ -Mgと $\text{Al}_2\text{Ca}$ の安定共存領域に到達すると考えられる。しかしながら、 $\text{Al}_2\text{Ca}$ が析出するためにはその領域においてAl原子が約66.7at%、Ca原子が約33.3at%になるまでMg、Al、Ca原子が拡散する必要がある。原子拡散は温度と時間によって律速されるため、熱処理初期段階では十分な原子拡散が進行せず、非平衡な中間相としてAl原子の一部がMg原子に置き換わった構造を有する $(\text{Mg,Al})_2\text{Ca}$ が生成すると考えられる。次に、熱処理時間が長くなるにつれて $\alpha$ -Mg母相中の固溶Al原子の拡散が進行し、 $(\text{Mg,Al})_2\text{Ca}$ 中のMg原子と入れ替わることでFig.3-7に示したように $\text{Al}_2\text{Ca}$ が生成する。その際、表面エネルギーを最小化するため、その形状は粒子状となる(c)。ここで生成する $\text{Al}_2\text{Ca}$ が安定な化合物として存在することは、Fig.3-11を始めとする実験結果およびFig.4-26のいずれからも明らかである。一方、さらに長時間の熱処理を施すと、CaO粒子の熱分解が徐々に進行することで母合金中のCa組成が高くなる。その結果、合金



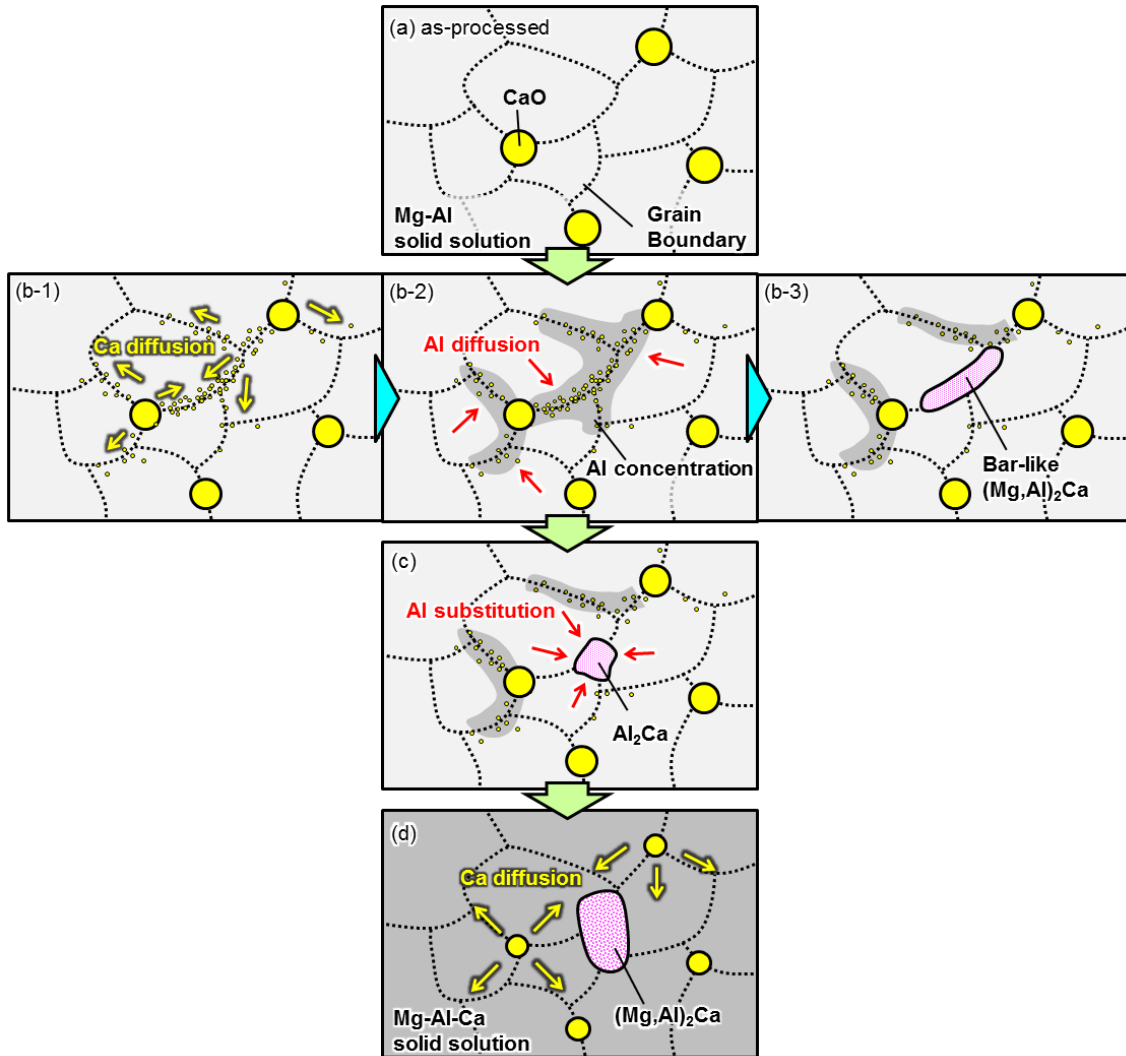
#### 第4章 Mg-Al 合金における CaO の熱分解に伴う Al-Ca 系化合物の固相合成機構の解明

組成はFig.4-26における $\alpha$ -Mgと $(\text{Mg,Al})_2\text{Ca}$ の安定共存領域に到達する。その際、 $\text{Al}_2\text{Ca}$ 相にCa原子が追加供給されることで相対的にAl原子が不足することになり、その不足分を母相由来のMg原子が補うことで、Fig.4-20に示したように $\text{Al}_2\text{Ca}$ は安定相である $(\text{Mg,Al})_2\text{Ca}$ へと相変態する(d)。このとき、時間の経過とともに析出物の粒成長が進行するため、その粒子径は徐々に大きくなる。

次にCaO添加量が少ない場合の反応進行モデルをFig.4-28に示す。これは例えばCaO添加量が2.5vol%のプリカーサが該当する。この場合、熱処理前のプリカーサは、CaO粒子が1つだけ存在する同図(a)のモデルとして表すことができる。500°Cでの熱処理初期段階においては、CaO添加量が多い場合と同様、CaO粒子の熱分解によって生じたCa原子が $\alpha$ -Mg結晶粒界に沿って粒界拡散すると考えられる。このとき、 $\alpha$ -Mg母相に固溶している周囲のAl原子がCa原子に引きつけられることで、結晶粒界に沿って濃化していることが推測される。しかし、CaO粒子の分布が疎であることに起因して、 $\alpha$ -Mg母相へのCa原子の供給量は少なく、その固溶量は固溶限以内に留まる。その結果、Fig.4-26において $\alpha$ -Mg単相領域を超えることができず、Fig.3-11に示したように $\text{Al}_2\text{Ca}$ を始めとする化合物は析出しないと考えられる(c)。一方、熱処理時間の増大に伴ってCaO粒子の熱分解は徐々に進行するため、 $\alpha$ -Mg母相中のCa固溶量も徐々に高くなる。その結果、母合金の組成はFig.4-26に黄色矢印で示した方向へ移動し、Fig.4-21に示したようにやがて安定相として $\text{Al}_2\text{Ca}$ が析出する(d)。また、このように十分な時間の熱処理を施すと、Fig.4-16に示したように固溶Ca原子は $\alpha$ -Mgの結晶粒内にも拡散が進行することに起因して、結晶粒界のみならず結晶粒内にも化合物粒子は析出することになる。

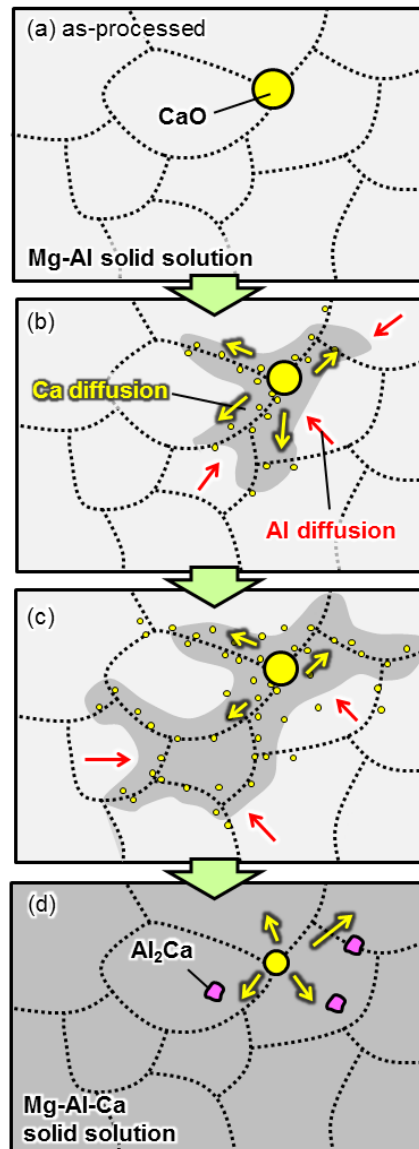


第 4 章 Mg-Al 合金における CaO の熱分解に伴う  
Al-Ca 系化合物の固相合成機構の解明



**Fig.4-27** Schematic illustration of reaction mechanism between AZ61B precursor and large number of CaO particles during heat treatment at 500°C. (a) CaO particles are dispersed in AZ61B alloy matrix in as-processed state. (b-1) CaO particles are thermally decomposed in the initial stage during heat treatment. Ca atoms originated from CaO are solid-soluted and diffused along  $\alpha$ -Mg grain boundaries. (b-2) Al atoms also diffused to the grain boundaries because of attraction to the Ca atoms. (b-3) As a result, bar-like  $(\text{Mg,Al})_2\text{Ca}$  intermetallics are formed as intermediate precipitates. (c)  $(\text{Mg,Al})_2\text{Ca}$  are transformed into spherical  $\text{Al}_2\text{Ca}$  particles by the substitution of Al atoms for Mg atoms in  $(\text{Mg,Al})_2\text{Ca}$  after a long heat treatment such as 4h. (d)  $\text{Al}_2\text{Ca}$  are transformed into  $(\text{Mg,Al})_2\text{Ca}$  again by a longer heat treatment such as 24h.

第 4 章 Mg-Al 合金における CaO の熱分解に伴う  
Al-Ca 系化合物の固相合成機構の解明



**Fig.4-28** Schematic illustration of reaction mechanism between AZ61B precursor and small number of CaO particles during heat treatment at 500°C. (a) A few CaO particles are dispersed in AZ61B alloy matrix in as-processed state. (b-1) CaO particles are thermally decomposed in the initial stage during heat treatment. Ca atoms originated from CaO are solid-soluted in  $\alpha$ -Mg grain boundaries. Al atoms also diffused to the grain boundaries because of attraction to the Ca atoms. (c) No precipitate is formed because Ca atoms below the solid solubility limit are solid-soluted in  $\alpha$ -Mg matrix due to the lower distribution density of CaO particles. (d)  $\text{Al}_2\text{Ca}$  particles are formed because of the increase in the number of solid-soluted Ca atoms by progress of CaO decomposition after a long heat treatment such as 24h.

#### 第4章 Mg-Al 合金における CaO の熱分解に伴う Al-Ca 系化合物の固相合成機構の解明

本節の最後に、各ブリカーサを550°C以上で熱処理した場合に検出された化合物について考察する。前章にて説明したように、550°C以上の熱処理を施すと $\text{Al}_2\text{Ca}$ および $\alpha\text{-Mg}$ 母相の融解を伴う液相反応が進行する。その結果、Fig.3-11に示したように、CaO粒子は完全に消失し、CaO添加量が5.0vol%以上の場合には $(\text{Mg,Al})_2\text{Ca}$ が、2.5vol%の場合には $\text{Al}_2\text{Ca}$ が、それぞれ生成する。4.4節で述べたように、固相反応の場合、CaO粒子と $\alpha\text{-Mg}$ 母相の界面にはMgO被膜が形成されることに起因して、CaO粒子と $\alpha\text{-Mg}$ 母相の直接的な接触が抑制されるため、熱処理初期段階以降のCaO粒子の熱分解速度は遅くなる。一方、液相反応の場合、このMgO被膜が適切に除去されることによりCaO粒子とMg原子の直接的な接触が促進され、すべてのCaO粒子が比較的短時間で熱分解できるものと考えられる。Fig.4-26によると、すべてのCaO粒子が熱分解したとしても、CaO添加量が2.5vol%の場合には合金組成は $\alpha\text{-Mg}$ と $\text{Al}_2\text{Ca}$ の共存領域に留まるため、 $\text{Al}_2\text{Ca}$ が生成する。一方、CaO添加量が5.0vol%以上の場合には、合金組成は $\alpha\text{-Mg}$ と $(\text{Mg,Al})_2\text{Ca}$ の共存領域に到達するため、Fig.3-11 に示したように $(\text{Mg,Al})_2\text{Ca}$ が生成したものと考えられる。以上の考察より、液相反応、固相反応のいずれの場合においても、Fig.4-26に示した三元系状態図を用いて生成機構を説明できることが明らかとなった。なお、同図によるとCaO添加量が10.0vol%の場合には $\text{Mg}_2\text{Ca}$ が生成されることも示唆されるが、本研究における実験では検出されていない。上述したとおり、Mg-Al-Ca系合金の安定相については未だ結論が出ておらず、本研究の実験結果を十分に説明できる報告はなされていない。この点についてはさらなる研究が待たれる。

#### 4.6 結言

本章では、Mg-Al合金中におけるCaO粒子の熱分解を伴うAl-Ca系金属間化合物の固相合成機構を明らかにすることを目的として、中間生成物の同定を含む素反応解析と、そこで得られた結果に基づく $\alpha$ -Mg母相への元素固溶量解析による反応進行過程の可視化、生成安定相の評価までを一貫して調査を行った。その結果、以下の知見を得た。

- (1) 熱処理初期段階においてCaO粒子の熱分解によって生じたCa原子は $\alpha$ -Mg母相に固溶し、結晶粒界に沿って優先的に拡散した。これに伴いAl元素とCa元素の高い親和性ゆえに、 $\alpha$ -Mg母相中に存在する固溶Al原子とCa原子の間には引きつけ合う力が働くことで、Al原子も $\alpha$ -Mg結晶粒界近傍に濃化した。その結果、CaO添加量が10.0vol%のプリカーサでは棒状の $(\text{Mg,Al})_2\text{Ca}$ が中間生成物として析出した。熱処理時間の増大に伴って $\alpha$ -Mg母相中に固溶しているAl原子が $(\text{Mg,Al})_2\text{Ca}$ のMg原子と置換されることにより、 $(\text{Mg,Al})_2\text{Ca}$ は粒子状の $\text{Al}_2\text{Ca}$ へと相変態した。
- (2) Al-Ca系金属間化合物の固相合成反応の進行は、CaO粒子の熱分解による $\alpha$ -Mg母相へのCa原子の供給量によって説明できることが見出された。CaO添加量、熱処理温度および熱処理時間の増大に伴って $\alpha$ -Mg母相へ供給されるCa原子が増大する結果、Al-Ca系金属間化合物の固相合成は促進された。その結果、CaO添加量が5.0vol%以上では比較的低温、短時間でも $\text{Al}_2\text{Ca}$ が生成した一方で、2.5vol%の場合にはその生成には高温で長時間の熱処理が必要であることが明らかとなった。
- (3) 熱処理過程でCaO粒子表面にMgO被膜が形成されることに起因して、CaO粒子の熱分解は熱処理初期段階に大きく進行する一方で、MgO被膜形成以降の熱分解速度は非常に小さいことが明らかとなった。それゆえに、 $\text{Al}_2\text{Ca}$ の固相合成に要する熱処理時間はCaO添加量に反比例することなく、CaO添加量が2.5vol%などの少ないプリカーサにおいては非常に長時間の熱処理を要した。一例として、熱処理温度が

#### 第4章 Mg-Al 合金における CaO の熱分解に伴う Al-Ca 系化合物の固相合成機構の解明

500°Cの場合, 10.0vol%CaO添加材では5minの熱処理で化合物形成が確認される一方で, 2.5vol%の場合には24hの熱処理が必要であった.

- (4) CaO粒子の熱分解反応の進行に伴い母合金のCa組成が高くなることに起因して, 熱処理時間の増加とともに固相反応で安定して生成する化合物相が変化した. 固溶限を超えるCa原子が $\alpha$ -Mg母相に供給されると $\text{Al}_2\text{Ca}$ が生成する一方で, さらにCaO粒子の熱分解が進行すると, 10.0vol%CaO添加材では $\text{Al}_2\text{Ca}$ は $(\text{Mg},\text{Al})_2\text{Ca}$ に相変態した. 2.5vol%CaO添加材では長時間の熱処理後にも $\text{Al}_2\text{Ca}$ が安定して生成した. 熱処理温度が550°C以上の場合, 液相反応によってすべてのCaO粒子が比較的短時間で熱分解することに伴い, 10.0vol%CaO添加材では $(\text{Mg},\text{Al})_2\text{Ca}$ が, 2.5vol%CaO添加材では $\text{Al}_2\text{Ca}$ が, それぞれ固相反応よりも短時間の熱処理によって安定して生成した.

### 参考文献

- [1] T.B. Massalski: Binary Alloy Phase Diagrams, 1, American Society for Metals, Metals Park, Ohio (1986).
- [2] A. Suzuki, N.D. Saddock, J.W. Jones, T.M. Pollock: Structure and transition of eutectic (Mg,Al)<sub>2</sub>Ca Laves phase in a die-cast Mg-Al-Ca base alloy, Scripta Materialia, 51 (2004) 1005-1010.
- [3] T. Rzychoń, B. Chmiela: The influence of tin on the microstructure and creep properties of a Mg-5Al-3Ca-0.7Sr-0.2Mn magnesium alloy, Solid State Phenomena, 191 (2012) 151-158.
- [4] D. Kevorkov, M. Medraj, Jian Li, E. Essadiqi, P. Chartrand: The 400°C isothermal section of the Mg-Al-Ca system, Intermetallics, 18 (2010) 1498-1506.
- [5] A. Suzuki, N.D. Saddock, J.W. Jones, T.M. Pollock: Phase Equilibria in the Mg-Al-Ca Ternary System at 773 and 673 K, Metallurgical and Materials Transactions A, 37A (2006) 975.
- [6] A. Janz, J. Grobner, H. Cao, J. Zhu, Y.A. Chang, R. Schmid-Fetzer: Thermodynamic modeling of the Mg-Al-Ca system, Acta Materialia, 57 (2009) 682-694.
- [7] A. Suzuki, N.D. Saddock, J.W. Jones, T.M. Pollock: Solidification paths and eutectic intermetallic phases in Mg-Al-Ca ternary alloys, Acta Materialia, 53 (2005) 2823-2834.
- [8] Shahrar Amerioun, Sergei I. Simak, Ulrich Häussermann: Laves-Phase Structural Changes in the System CaAl<sub>2-x</sub>Mg<sub>x</sub>, Inorganic Chemistry, 42 (2003) 1467-1474.
- [9] Yu Zhong, Jing Liu, Ron A. Witt, Yong-ho Sohn, Zi-Kui Liu: Al<sub>2</sub>(Mg,Ca) phases in Mg-Al-Ca ternary system: First-principles prediction and experimental identification, Scripta Materialia, 55 (2006) 573-576.

第 4 章 Mg-Al 合金における CaO の熱分解に伴う  
Al-Ca 系化合物の固相合成機構の解明

- [10] G. Petzow, G. Effenberg: Ternary Alloys, A Comprehensive Compendium of Evaluated Constitutional Data and Phase Diagrams, 3, Verlagsgesellschaft, Weinheim (1990) 614.
- [11] 藤川辰一郎: 拡散の基礎(その2), 軽金属, 46, 5 (1996) 254-265.
- [12] Q. A. Zhang, Q. Y. Hou, H. Y. Wu: Hydrogen-induced phase decomposition of  $\text{Ca}_8\text{Al}_3$  intermetallic compound, Materials Letters, 59 (2005) 701-704.
- [13] Q. A. Zhang, W. M. Yang, T. Z. Si: Composition range and hydrogen-induced decomposition of  $\text{Ca}_4\text{Al}_3\text{Mg}$ , Materials Letters, 61 (2007) 2707-2710.
- [14] F. Islam, M. Medraj: Thermodynamic Modelling of the Mg-Al-Ca systems, Canadian Metallurgical Quarterly, 44, 4 (2005) 523-536.
- [15] M. Aljarrah, M. Medraj, X. Wang, E. Essadiqi, A. Muntasar, G. D'en`es: Experimental investigation of the Mg-Al-Ca system, Journal of Alloys and Compounds, 436 (2007) 131-141.
- [16] Koray Ozturk, Yu Zhong, Alan A. Luo, Zi-Kui Liu: Creep Resistant Mg-Al-Ca Alloys: Computational Thermodynamics and Experimental Investigation, JOM, 15, 11 (2003) 40-44.
- [17] R. Ninomiya, T. Ojio, K. Kubota: Improved heat resistance of Mg-Al alloys by the Ca addition, Acta Metallurgica, 43, 2 (1995) 669-674.
- [18] S.M. Liang, R.S. Chena, J.J. Blandin, M. Suery, E.H. Hana: Thermal analysis and solidification pathways of Mg-Al-Ca system alloys, Materials Science and Engineering A, 480 (2008) 365-372.
- [19] Li Zhang, Kun-kun Deng, Kai-bo Nie, Fang-jun Xu, Kun Su, Wei Liang: Microstructures and mechanical properties of Mg-Al-Ca alloys affected by Ca/Al ratio,



第 4 章 Mg-Al 合金における CaO の熱分解に伴う  
Al-Ca 系化合物の固相合成機構の解明

Materials Science and Engineering A, 636 (2015) 279–288.

## 第5章 CaO粒子の熱分解を利用した $\text{Al}_2\text{Ca}$ 粒子分散

### Mg基複合材料の高温特性

#### 5.1 緒言

Mg合金の耐熱性を向上させる手法として希土類元素(Rare Earth Elements; 以下RE元素)の添加が有効であることは広く知られているが[1-5], RE元素は高価であることから素材コストの上昇を招く。そこで近年では, RE元素に代わってCaを添加することにより低コストな耐熱性Mg合金の開発が盛んに研究されており, いくつかの成果が報告されている[6-8]。しかし, 溶製法によって金属Caを添加した場合, その強化因子である $\text{Al}_2\text{Ca}$ あるいは $(\text{Mg},\text{Al})_2\text{Ca}$ は粒界を被覆するように晶出する[6,9]。組織学的な観点から考えると, 結晶粒界を覆う晶出形態は粒界破壊を誘発するために必ずしも好ましくない[10]。また, このような形態の金属間化合物相は, 耐クリープ特性の向上に寄与することは報告されているものの[6], 結晶粒界への微細粒子の分散によるピンニング効果の発現を考えた場合, 高温強度の向上の観点からは不十分であり, 多量の粒子を細かく分散させることが望ましい。そこで本研究では, Mg合金への添加物として酸化カルシウム( $\text{CaO}$ )に着目し, その固相分解を利用して微細な $\text{Al}_2\text{Ca}$ 粒子を均一に分散する材料設計を検討した。 $\text{CaO}$ は上述のRE元素などと比べて入手が容易で低価格であることが利点であり, 安価な耐熱性Mg合金の創製が期待できる。また, 従来の溶製法とは異なり, 粉末冶金法を用いて固相温度域で $\text{Al}_2\text{Ca}$ 化合物相の合成を行う場合は, その粗大化を抑制でき, Mg素地中に微細に分散できると考えられる。しかしながら, Ellingham線図[11]からも明らかなように,  $\text{CaO}$ は金属酸化物の中で最も熱力学的に安定な酸化物であり, MgやAlにも還元されないことから, 通常Mg合金中において還元されることは考えにくい。そのため,  $\text{CaO}$ の還元分解を前提としたMg合金への添加はこれまでほとんど行われていなかった。

他方, 本研究における前章までの議論において, Mg-Al合金中に分散した $\text{CaO}$ 粒子の熱分解挙動について標準生成自由エネルギーの計算に基づき熱力学的に考察した結果,  $\alpha$ -Mg母相へのCa原子の固溶現象を伴って,  $\text{Al}_2\text{Ca}$ 金属間化合物と $\text{MgO}$ 酸化物が生成することを確

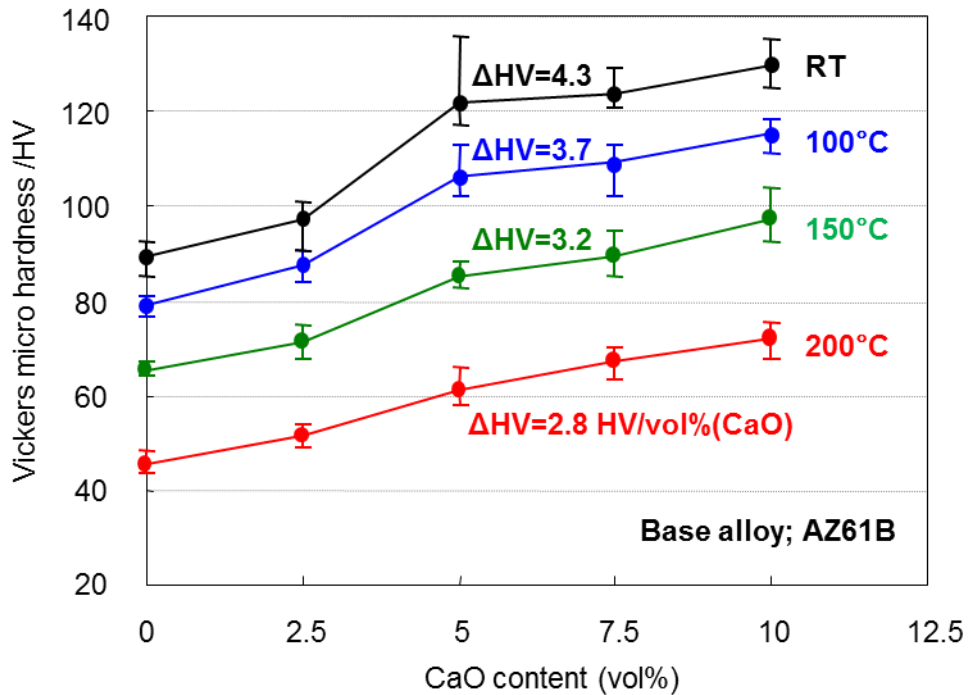
認した。その際、CaO粒子をMg-Al合金中に均一に分散させることで、固相合成により微細な $\text{Al}_2\text{Ca}$ 粒子を均一に分散させた組織を実現した。また、 $\text{Al}_2\text{Ca}$ 粒子の合成反応がCaO粒子の熱分解による $\alpha$ -Mg母相へCa原子の供給量に依存して進行することを見出し、 $\text{Al}_2\text{Ca}$ 相の生成に資する固相反応機構を明らかにした。

本章では、ECABMA加工を用いて作製したCaO/AZ61B複合プリカーサを熱間固化成形することで、目的とする微細な $\text{Al}_2\text{Ca}$ 粒子が均一に分散した組織を有する押出材を作製し、その組織構造解析および高温硬さと高温摩耗特性の評価を行う。前章で述べたように、組織構造解析結果によると、作製したCaO/AZ61B複合押出材には $\text{Al}_2\text{Ca}$ 粒子以外にも、CaO粒子の熱分解過程で生じたMgO粒子および未反応のCaO粒子が均一に分散している。また、 $\alpha$ -Mg素地にはAl原子が固溶しており、その結晶粒はECABMA加工により微細化されている。これらはいずれもCaO/AZ61B複合押出材の高温硬さを向上させる要因となると考えられる。そこで、これらの強化因子によるMg合金の高温硬さおよび高温摩耗特性への影響を強化因子別に調査・解析することで、CaO/AZ61B複合押出材の強化作用について詳細に考察する。

## 5.2 ECABMA複合材料の組織構造および高温特性

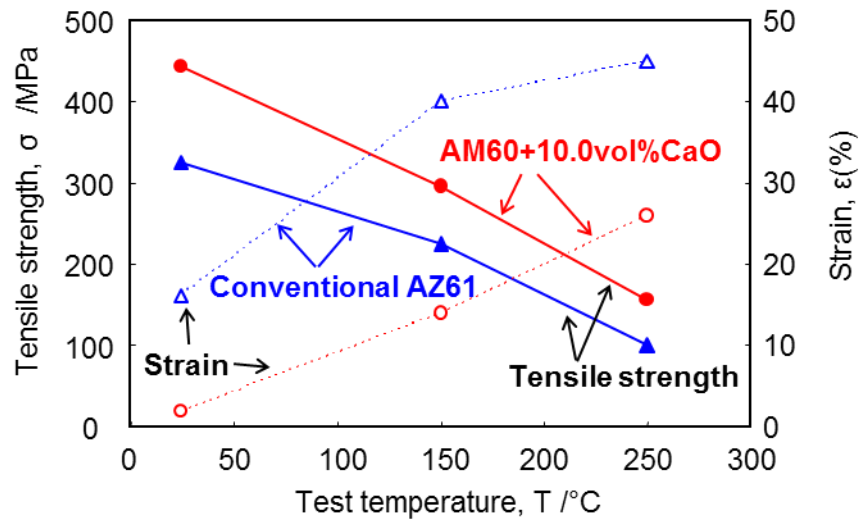
前章と同様, AZ61B チップに CaO 粒子を 2.5, 5.0, 7.5, 10.0vol%添加して ECABMA 加工により複合プリカーサを作製した. 得られたプリカーサに対して, 冷間圧粉加工を行って再度成形した後, 放電プラズマ焼結 (SPS) 加工を施すことで  $\text{Al}_2\text{Ca}$  および MgO の合成を試みた. 前章の結果を元に, CaO 添加量が 5.0~10.0vol% のプリカーサは 480°C で固相焼結し, 焼結時間はいずれも 1h とした. 一方, CaO 添加量が 2.5vol% のプリカーサについては, Fig.4-21 に示したように固相焼結には 24h 以上の長時間の熱処理を要することに加えて, その際に分散する  $\text{Al}_2\text{Ca}$  粒子はごくわずかであるため, 固相焼結では  $\text{Al}_2\text{Ca}$  による分散強化作用は限定的と考える. そこで, 550°C で 1h の液相焼結を施すこととした. 得られた焼結体に対して, 熱間押出加工を施して押出材を作製した. 押出温度はいずれも 450°C とした. なお, 比較材として, CaO を添加しない AZ61B (0.0vol%CaO) についても同様に押出材を作製した. その際, 過度の結晶粒粗大化を防ぐため, SPS 温度を 400°C, 押出温度を 350°C とした.

高温硬さ試験により測定した各押出材のビッカース硬さを Fig.5-1 に示す. いずれの試験温度においても, CaO 添加量が増加するにつれて硬さは大幅に上昇している. 最小二乗法近似により 1vol%CaO あたりの硬さ上昇を算出すると, 常温で 4.3HV/vol%, 100°C で 3.7 HV/vol%, 150°C で 3.2 HV/vol%, 200°C で 2.8 HV/vol%となる. また, 0.0vol%CaO と比較すると, 10.0vol%CaO の硬さは常温で 46%, 100°C で 45%, 150°C で 48%, 200°C で 59% 向上しており, いずれの温度においても高い硬度を示した. 200°C においても 72.1HV という高硬度を示したことより, 優れた耐熱性材料といえる. また, 200°C における硬さが CaO 添加量の増加にともなって直線的に向上するのに対して, 低温での硬さは CaO 添加量が 2.5vol%から 5vol%の間で急激に上昇している.

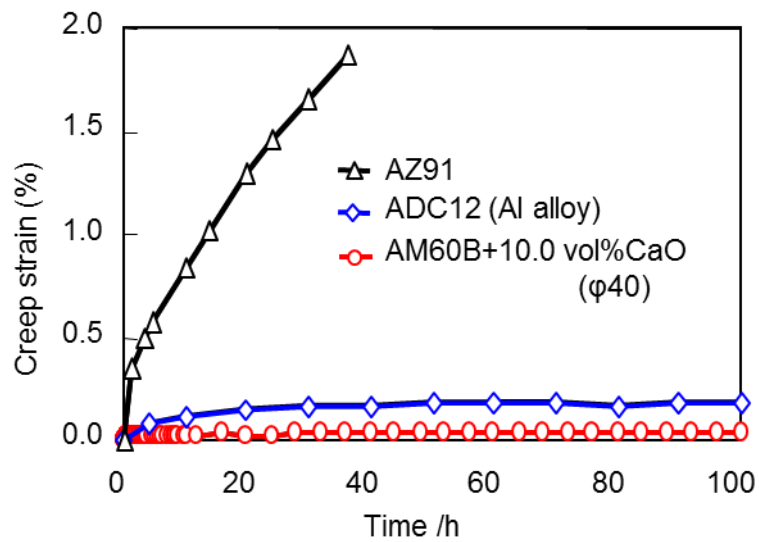


**Fig.5-1** Vickers micro hardness of AZ61B + CaO extruded materials at various temperatures.

ここでは高温硬さを用いて材料の耐熱性の評価を行ったが、高温引張強度および高温クリープ特性に関しても Mg-Al 合金への CaO 添加は有効であると予想される。本グループらの研究成果の一例として、AM60 合金に CaO 粒子を 10.0vol% 添加した押出材の高温引張試験における引張強度および最大ひずみを Fig.5-2 に示す。押出材は、ECABMA 加工により CaO 粒子を均一分散させたプリカーサに対して、熱間押出加工を施すことで作製した。常温引張強度 442MPa、250°C 引張強度 156MPa と高い耐熱強度を示し、これは一般的な AZ61A 押出材の特性(常温引張強度 325MPa、250°C 引張強度 100MPa)[12]と比較して顕著に高い。また、温度 175°C、荷重 50MPa の条件下におけるクリープ試験結果を Fig.5-3 に示す。クリープひずみが 100 時間経過後も 0.1% 以下であり、同図中に示す Al ダイカスト合金 ADC12 や汎用 Mg 合金 AZ91 を上回る優れた耐クリープ特性を有する。このことより、本研究で作製した CaO/AZ61B 複合押出材も類似の優れた高温強度および高温クリープ特性を示すものと推測される。



**Fig.5-2** Tensile strength and strain of AM60B + 10.0vol%CaO extruded material compared with conventional extruded AZ61A [12].



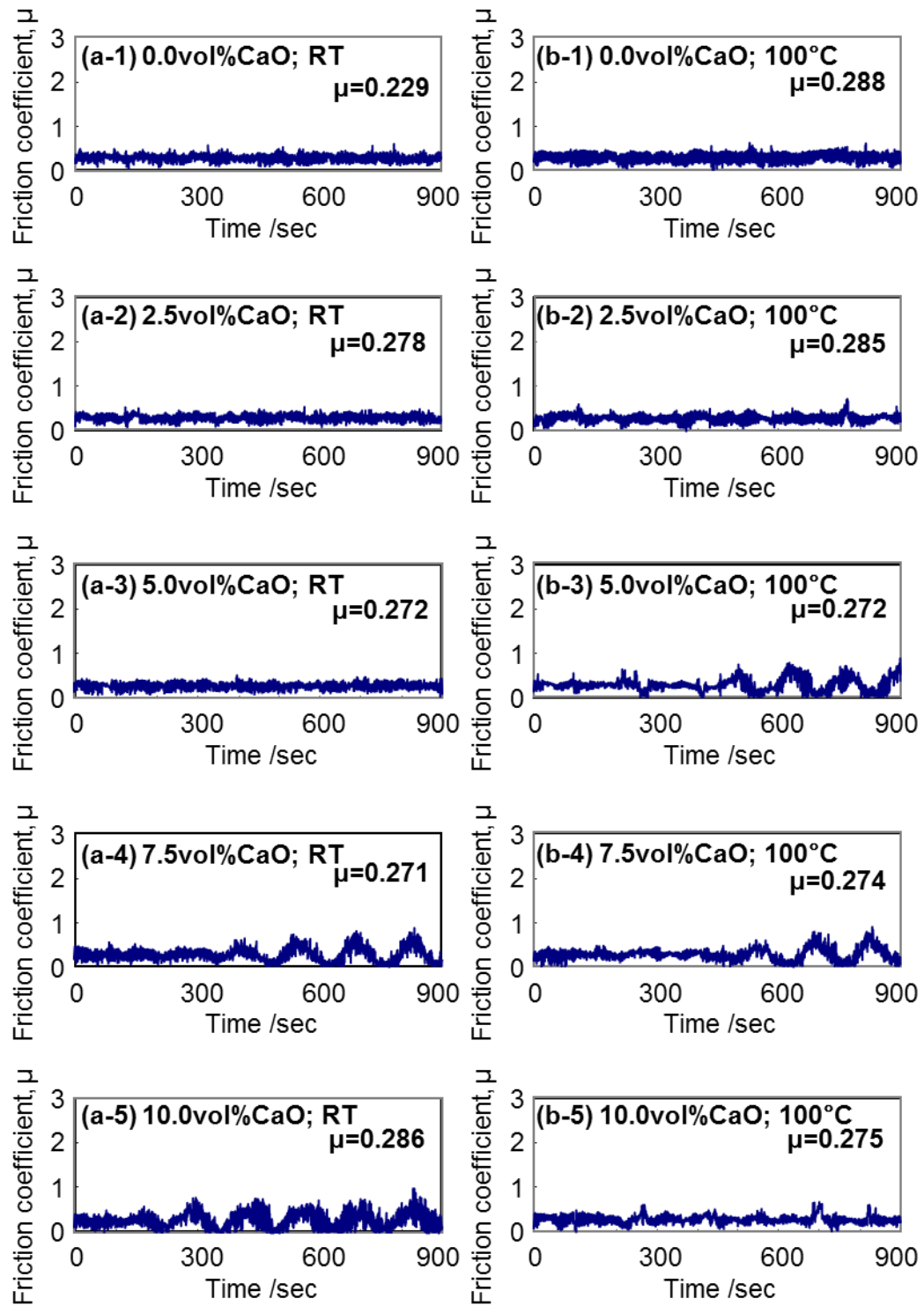
**Fig.5-3** Creep test results at 175°C under a stress of 50 MPa of AM60B + 10.0vol% CaO extruded material compared with AZ91 and ADC12 alloys.

次に、各温度で ball-on-disk 方式の摩擦・摩耗試験を行った。摩擦係数の時間変化を Fig.5-4 に示す。同図中には平均摩擦係数の値を併記した。なお、本研究で行った摩擦・摩耗試験は往復式であるため、往復中心からの距離によって摺動速度が異なる。そこで、評価はすべて往復中心およびその付近で行った。一般に摩擦係数の大きさは摩耗形態に強く依存し、摩擦係数が大きいほど損傷が激しくなる。またボールと材料間に凝着(seizure)現象が生じると大きな摩擦力が作用し、固着物質のせん断変形によりすべりが発生すると摩擦力は急激に低下する。そのため摩擦係数は変動幅が大きく変化し、不安定な挙動を伴い、摺動面には特有の摩耗痕が生じる。Fig.5-4(a)によると、CaO 添加量が 5.0vol%以下の場合、常温での摩擦係数は低く安定した値を示しており、良好な摩擦形態を示した。添加量を 7.5vol%以上とした場合、低く安定した初期摩耗状態を経た後に摩擦係数は周期的に増減を繰り返し、変動幅も大きく不安定な挙動を示した。(b)～(d)に示すように試験温度が高くなるほど、CaO 添加量が少ない押出材でも上述した摩擦係数の周期的な変化が確認され、例外はあるものの、100°C では 5.0vol%以上、150°C では 2.5vol%以上の添加量でこの傾向が見られる。180°C ではすべての押出材で摩擦係数は不安定に変動し、上記の周期性は明確に確認できず、継続的に不安定となる傾向がある。また、同温度でも CaO 粒子の添加量が 5.0vol%以上の押出材では安定な初期摩耗状態が存在するのに対して、2.5vol%以下では初期摩耗状態は確認できない、あるいは極めて短い。これらの結果より、摩擦係数が不安定に変動する要因が試験温度と材料組織によって異なることが推測される。各押出材の摩耗痕の SEM 観察結果を Fig.5-5 に示す。摩耗痕の状態は上述した摩擦係数の変化と良い相関を示している。同図(a)に見るように、常温においては CaO 添加量が 5.0vol%以下の場合、摺動方向に沿って直線状に一様に傷がついた様子が観察され、アブレシブ摩耗が進行している。一方、7.5vol%以上添加すると摩耗形態は明らかに変化し、矢印で示すように激しい凝着摩耗が支配的であることが観察できる。(b)によると、100°C では 0.0vol%CaO 材においてのみ、常温の場合と同様にアブレシブ摩耗が進行しているが、2.5vol%CaO 材では凝着摩耗とアブレシブ摩耗が混在している様子が観察される。CaO 添加量が 5.0vol%以上では凝着摩耗が支配的である。(c)の 150°C になると、0.0vol%CaO 材のみ、凝着摩耗とアブレシブ摩耗が混在し



て観察されるが、CaO 添加量が 2.5vol%以上の押出材では凝着摩耗が顕著に進行している。(d)の 180°C ではすべての押出材で凝着摩耗が支配的となり、CaO 添加量の少ない押出材ほど凝着によって生じるくぼみが大きい。次に、10.0vol%CaO の常温での摩擦・摩耗試験後における SUS304 球表面の SEM-EDS 観察結果を Fig.5-6 に示す。相手材である SUS304 ボール表面には、直径 300~400 $\mu\text{m}$  程度の付着物が観察される。EDS 分析の結果、Mg や Ca を主成分とする試料が凝着しており、試料と SUS304 ボール間における凝着摩耗の進行が確認できた。また、詳細は後述するが、Mg 合金側の摺動部における摩耗損傷幅は約 400 $\mu\text{m}$  であり、上記の SUS ボール表面への付着物の大きさとほぼ一致している。これらの結果より、上述した不安定な摩擦係数の変動は試料が相手材の SUS304 ボールに凝着することによるものであり、凝着物の脱着によって摩擦係数が周期的に変化したと考えられる。

次に、表面粗さ測定機(株)東京精密製 サーフコム 1400)を用いて摩耗痕の断面形状を測定した結果を Fig.5-7 に示す。測定はそれぞれ摩耗痕の往復中心付近で3ヶ所ずつ行った。常温において、摩耗痕の幅および深さは CaO 添加量が多くなるほど増大しており、激しい摩耗損傷が確認できる。CaO 添加量が少ない押出材では幅および深さは大きくないが、より粗い断面形状を示しており、アブレシブ摩耗によって試料が削り取られたことが示唆される。また、これらの押出材では摩耗痕の縁周辺が試料表面よりも盛り上がっており、大きく塑性変形している。材料の塑性変形抵抗は耐力もしくは硬さと相関があり、その値が高いほど変形抵抗も大きい。Fig.5-1 によると CaO 添加量が少ないほど常温硬さは低下することから、塑性変形抵抗の低減によって材料が摺動部周囲に押し出されたものと推察される。180°C においては、いずれの押出材でも常温より激しく摩耗されており、断面形状の凹凸が大きい。初期試料表面からの深さは、概ね CaO 添加量が多いほど深くなる傾向にあるが、摩耗痕の縁部の盛り上がりは CaO 添加量が少ないほど顕著に大きい。前述のとおり、高温での硬さ、すなわち塑性変形抵抗の低下がこの盛り上がりの原因であると考えられる。Fig.5-1 によると、CaO 添加量が多い試料は 200°C でも高硬度であるため塑性変形抵抗が大きくなり、その結果、この盛り上がり部が減少したといえる。



**Fig.5-4** Changes of friction coefficient ( $\mu$ ) of AZ61B + CaO extruded materials in dry wear test at various temperatures. Room temperature (a) and 100°C (b).

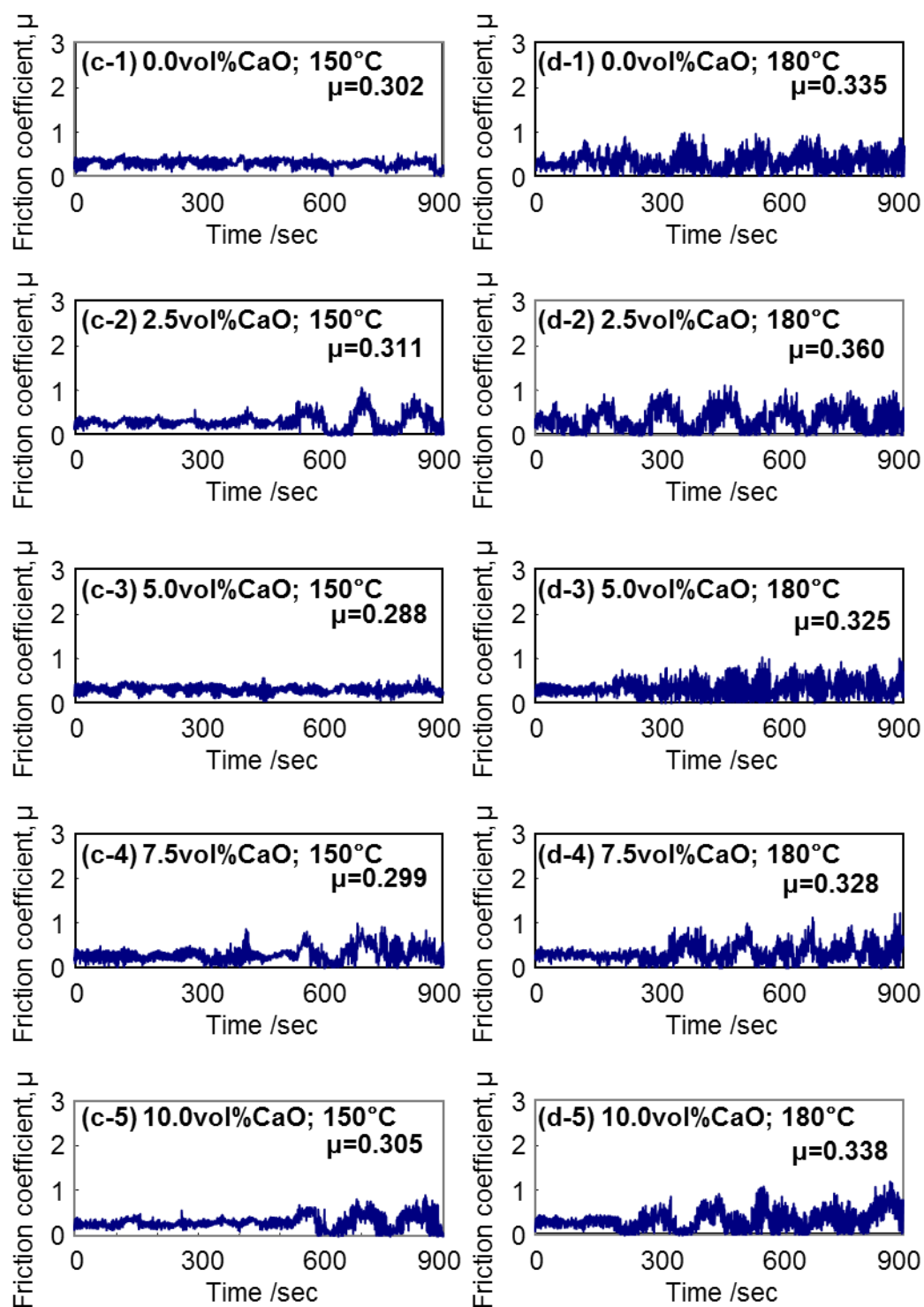
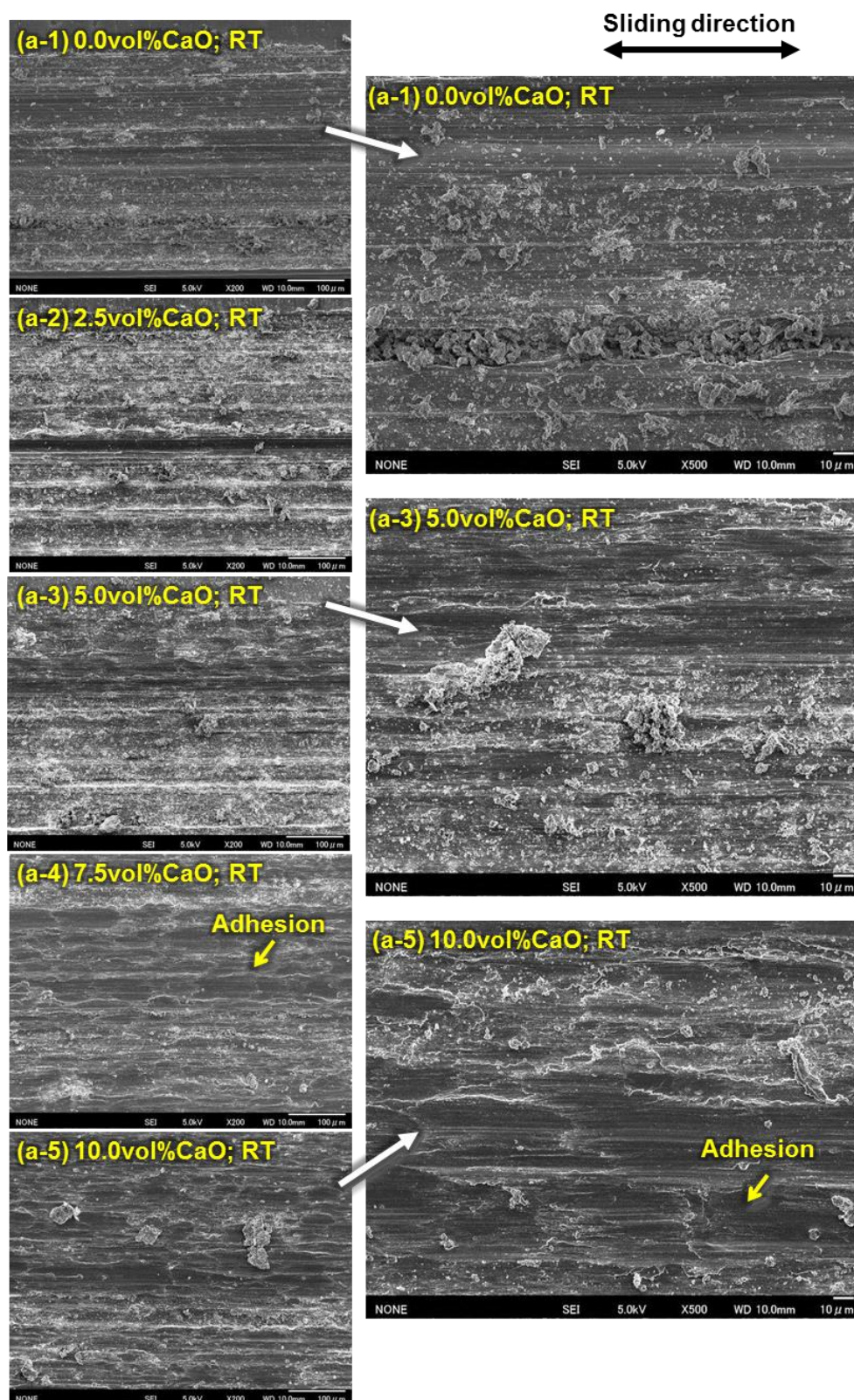


Fig.5-4 Continued. 150°C (c) and 180°C (d).



**Fig.5-5** SEM observation on sliding surface of AZ61B + CaO extruded materials in dry wear test at various temperatures. Room temperature (a).



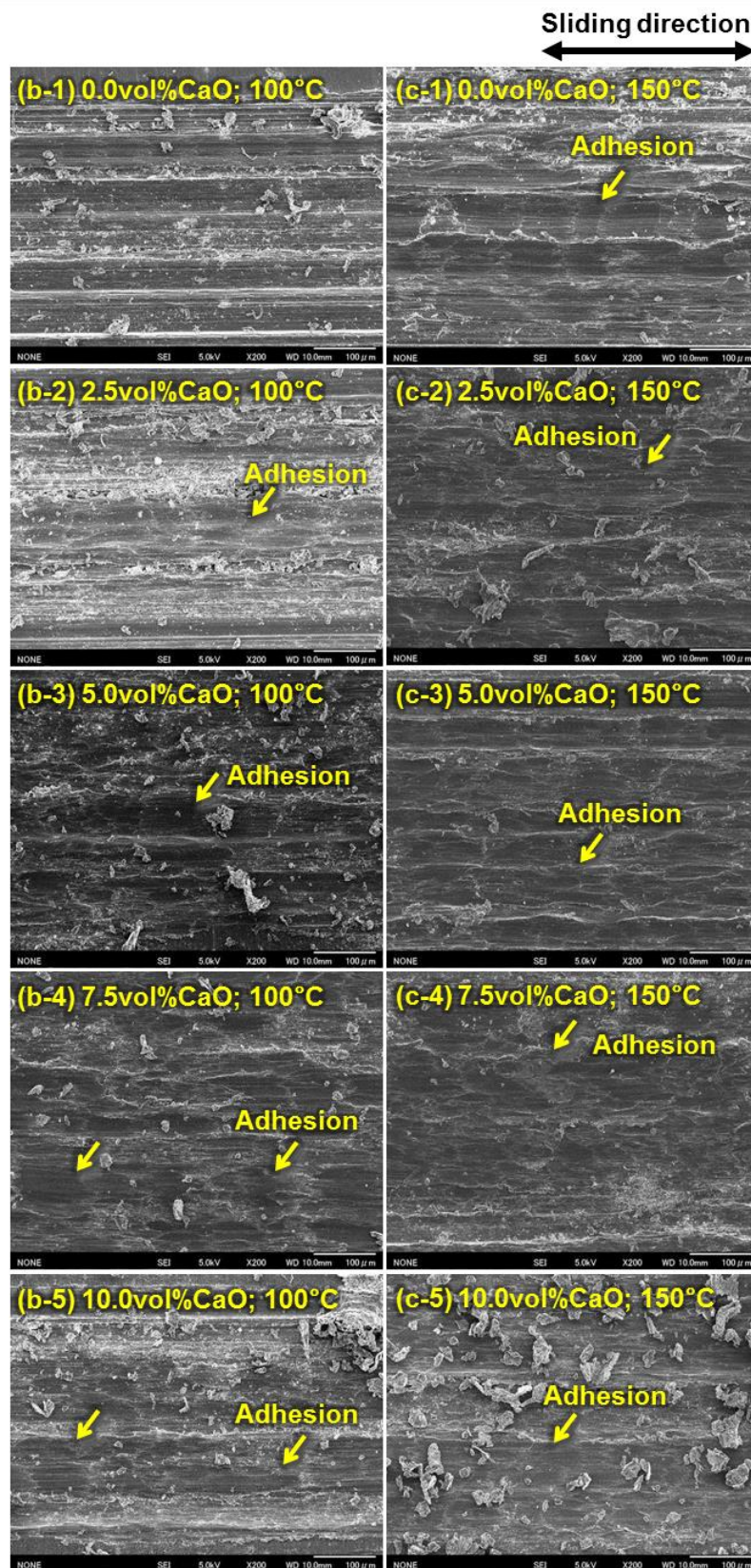


Fig.5-5 Continued. 100°C (b) and 150°C (c).



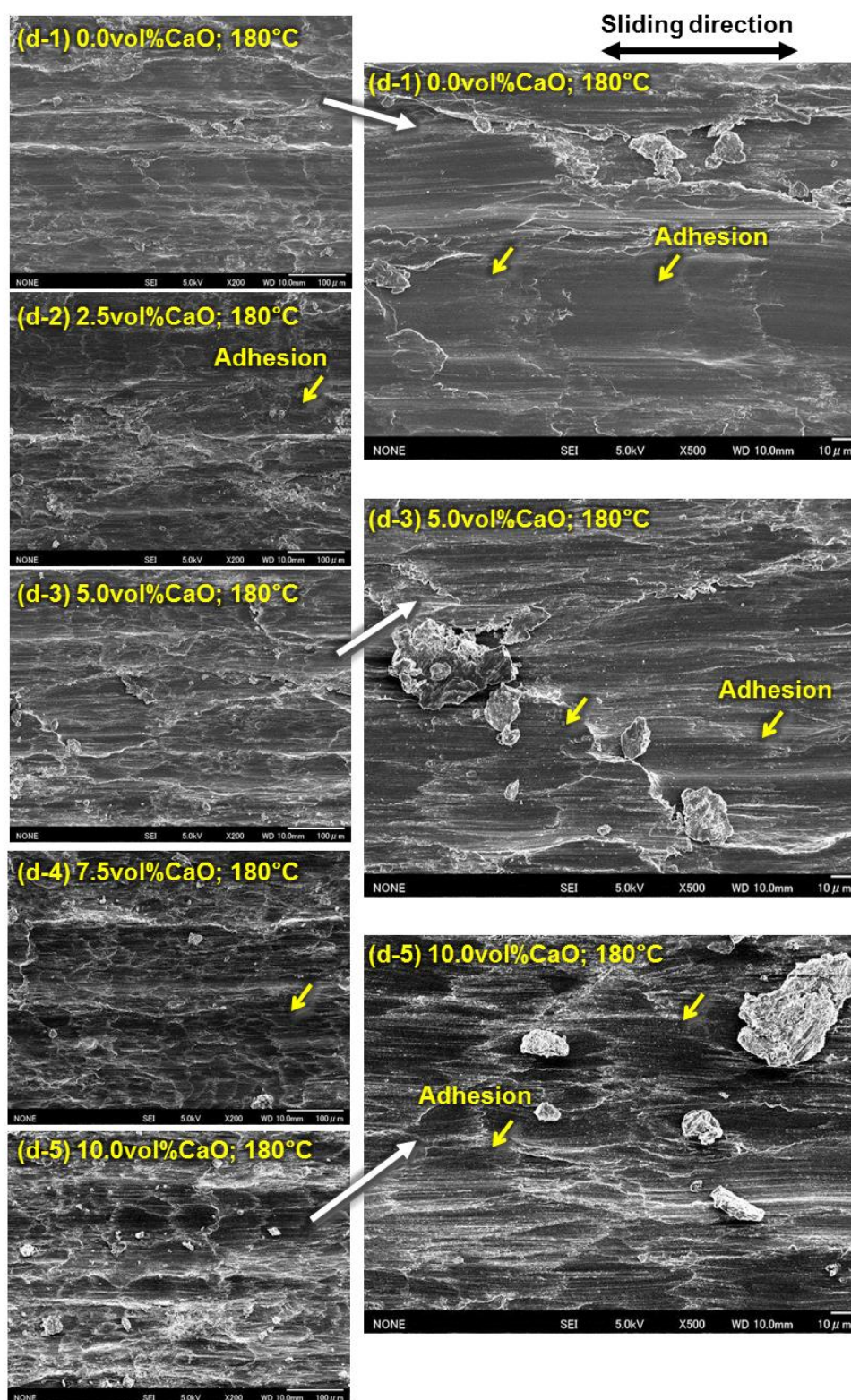
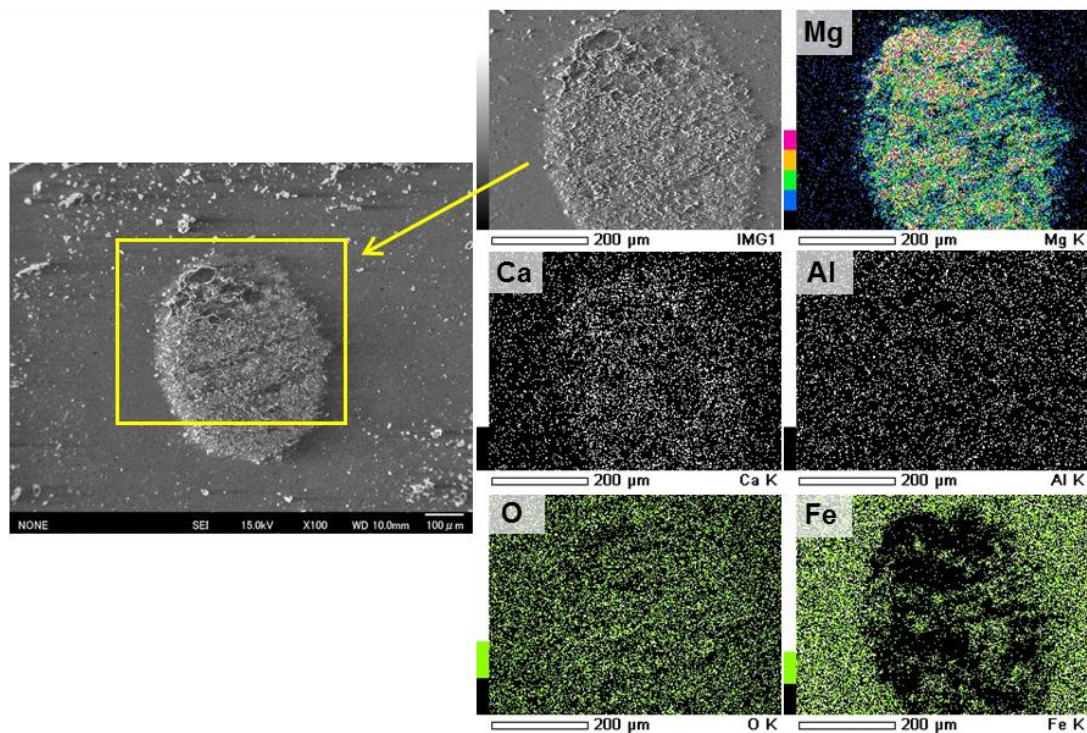
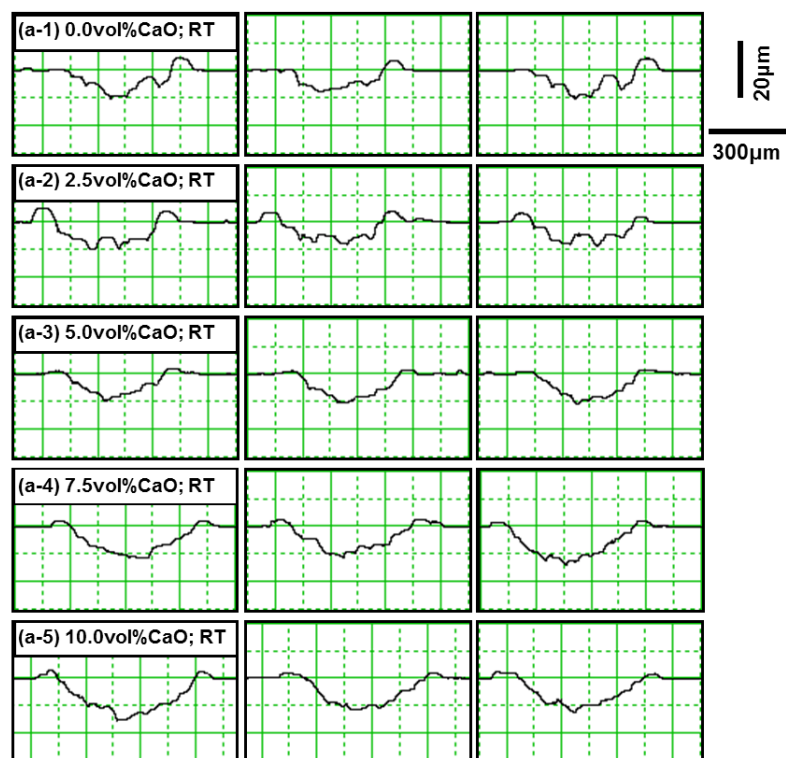


Fig.5-5 Continued. 180°C (d).



**Fig.5-6** SEM observation on sliding surface of SUS304 ball in dry wear test at room temperature. Counter material; AZ61B + 10.0vol% CaO extruded material.



**Fig.5-7** Cross section shape of damaged area of AZ61B + CaO extruded materials in dry wear test. Room temperature (a).



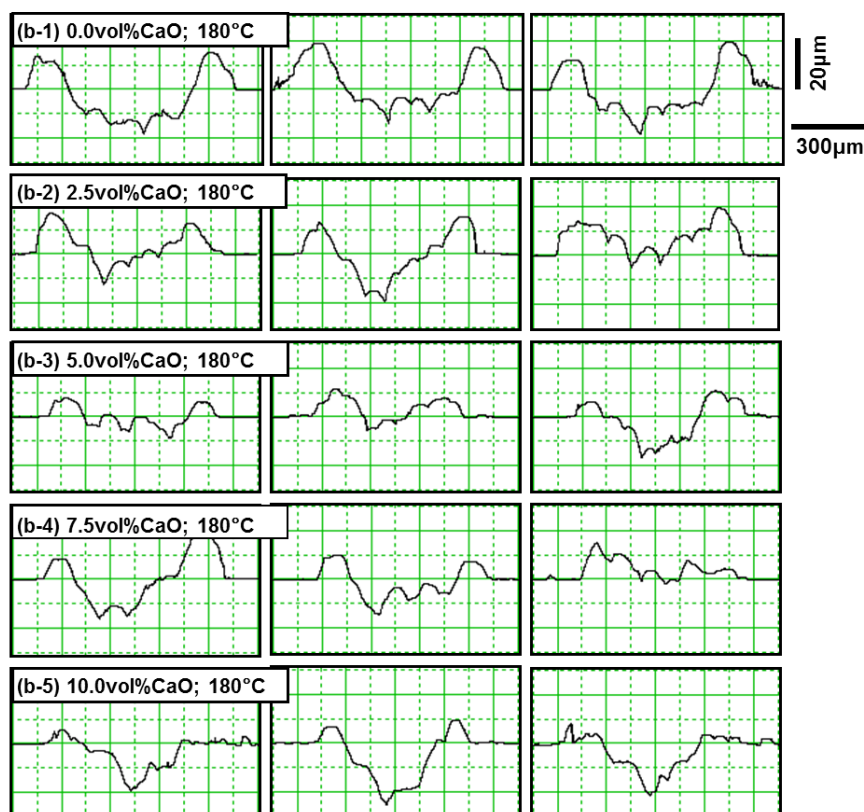


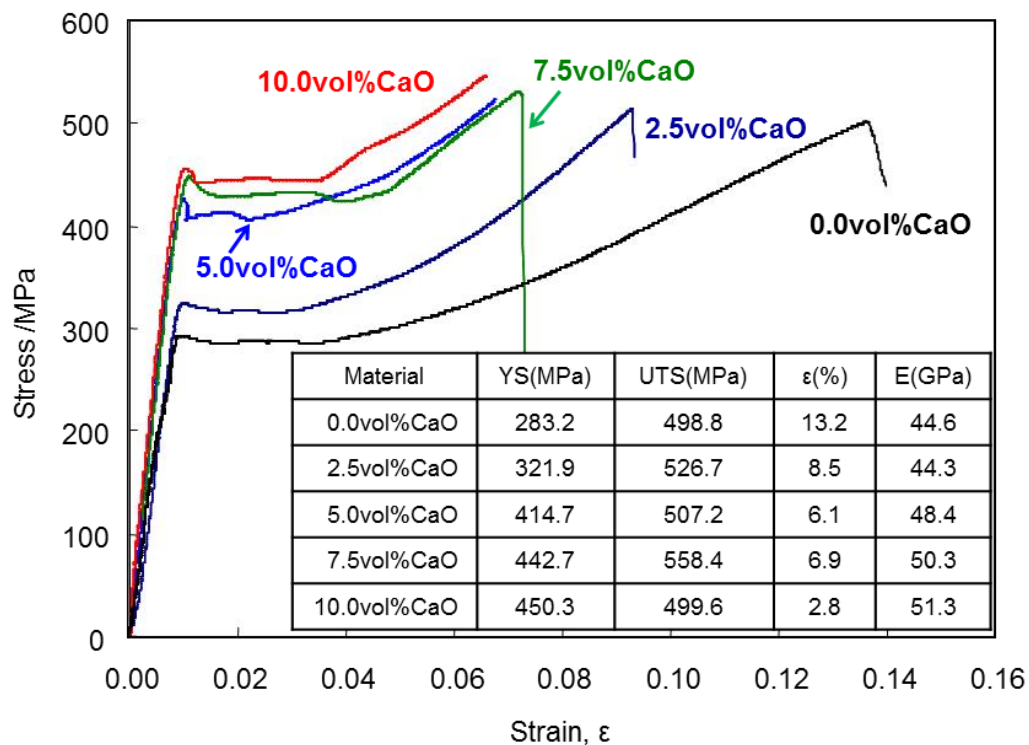
Fig.5-7 Continued. 180°C (b).

以上の結果より, CaO 添加量が多い押出材ほど, より低温から凝着摩耗が進行し, 温度が高くなるほど激しく摩耗するため, 摩擦係数も大きく不安定となる. CaO 添加量が少ない押出材では低温時にはアブレシブ摩耗によって低摩擦が実現されるものの, 表面が激しく削り取られるためその断面は粗い. また, 高温になると摩耗形態は凝着摩耗に移行する. 一般に, 親和性の高い金属の新生面同士が接触すると, 接触部には強い結合力が生じ, 二面間に凝着現象が起こる. この凝着部がせん断応力によって破壊されることによる摩耗が凝着摩耗であり, 多くの金属同士の摩擦において起こりうる現象である[13]. しかしながら, 固体表面は化学的に活性化しているため, 空気中の酸素を大量に吸着し, 酸化被膜を形成する. この酸化被膜が保護膜となって, 金属の新生面同士の接触を防ぐことから, 凝着の発生および進行にはこの酸化被膜の破壊が必要である. 高温において材料が軟化すると, 耐力すなわち塑性変形抵抗が低下するため, 二固体間の接触面において材料が大きく塑性変形し, 酸化被

膜が破壊されやすい。これが、高温においては凝着摩耗が発生しやすい要因の一つと考えられる。また、萱場ら[14]は、金属同士の凝着現象に対して、凝着のための活性化エネルギーの概念を導入することによって、凝着力は  $e^{-Q/kT}$  に比例し、高温ほど大きくなるとしている。ここで  $T[\text{K}]$  は絶対温度、 $k$  はボルツマン定数である。 $Q$  は材料に依存する凝着の活性化エネルギーであり、親和性に相当するものであると考えられることから、高温では凝着現象が発生および進行しやすい。以上の考察より、高温における摩耗形態は凝着摩耗が支配的となると考えられる。一方、Fig.5-7 によると、いずれの試験温度においても全ての押出材で、摩耗痕の深さが  $5\mu\text{m}$  を越えていることから、酸化被膜の破壊が起こるのに十分な塑性変形が進行していると考えられる。上述の議論を踏まえると、酸化被膜が破壊されて金属同士が直接接触する状態においては、凝着摩耗の程度は2物体の親和性によって決まり、アブレシブ摩耗の場合と違って必ずしも材料の硬さに依存しない。松田ら[15]によると、Ni 結晶中に W 原子が固溶した Ni-W めっき皮膜において、W 含有量が 20wt% から 30wt% に増加しても皮膜の硬さはほとんど変化しない一方で、大越式摩耗試験における凝着摩耗の比摩耗量は半分以下に低下する。これは凝着摩耗が、材料の硬さに大きく影響を受けるアブレシブ摩耗とは異なる機構で進行することを示唆している。上述した凝着力の議論を踏まえると、凝着の活性化エネルギー  $Q$  が凝着摩耗に大きく影響していることが予想され、材料の組織学的因子からの考察が必要であると考えられる。

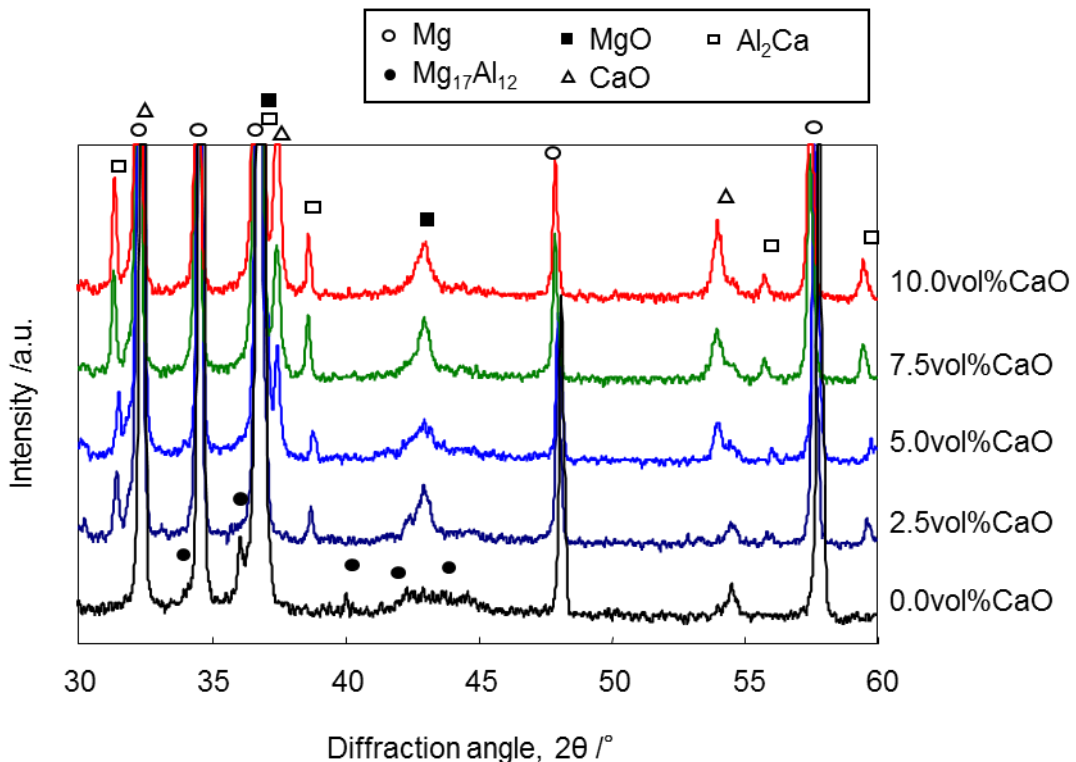
次に、各押出材の常温圧縮試験における応力-ひずみ線図を Fig.5-8 に示す。圧縮試験はそれぞれ 2 回ずつ行ったが、ばらつきが小さかったことからいずれにおいても耐力値の高い結果を用いた。また、図中には耐力、最大応力、最大ひずみ、ヤング率の平均値を別表にまとめて示す。ヤング率は弾性変形領域を直線近似した際の傾きを算出することで求めた。CaO 添加量が増加するにつれて圧縮耐力は上昇し、常温硬さと同様に、2.5vol%CaO から 5.0vol%CaO にかけて急激に高くなる。最大ひずみは、若干のばらつきはあるものの CaO 添加量が多いほど低下し、10.0vol%CaO では平均 2.8% と低い値を示した。これは後述するように、CaO の他に MgO や  $\text{Al}_2\text{Ca}$  といった脆性な酸化物および金属間化合物を大量に含むことが原因であると考えられる。また、ヤング率についても、後述するように母材の Mg 合金と

比較して高いヤング率を有する CaO や  $\text{Al}_2\text{Ca}$ , MgO の含有量が増えることで複合材料のヤング率も増大した. なお, いずれの押出材においても最大応力と比較して耐力が小さく, 塑性変形領域のグラフは下に凸の形状を示している. これは最密六方構造(hcp)の結晶構造を有する Mg に特有の現象であると考えられる. Mg 合金の押出材では, hcp 構造の c 軸が押出方向に垂直な方向に配向した集合組織を形成することに起因して, 押出方向の圧縮試験時に c 軸方向に引張双晶が発生し, 圧縮耐力を低下させることが知られている[16]. 本研究において作製した CaO/AZ61B 複合押出材においても, 押出加工中に集合組織が形成していることが予想され, Fig.5-8 の下に凸な塑性変形挙動はこの引張双晶の影響であると考えられる.

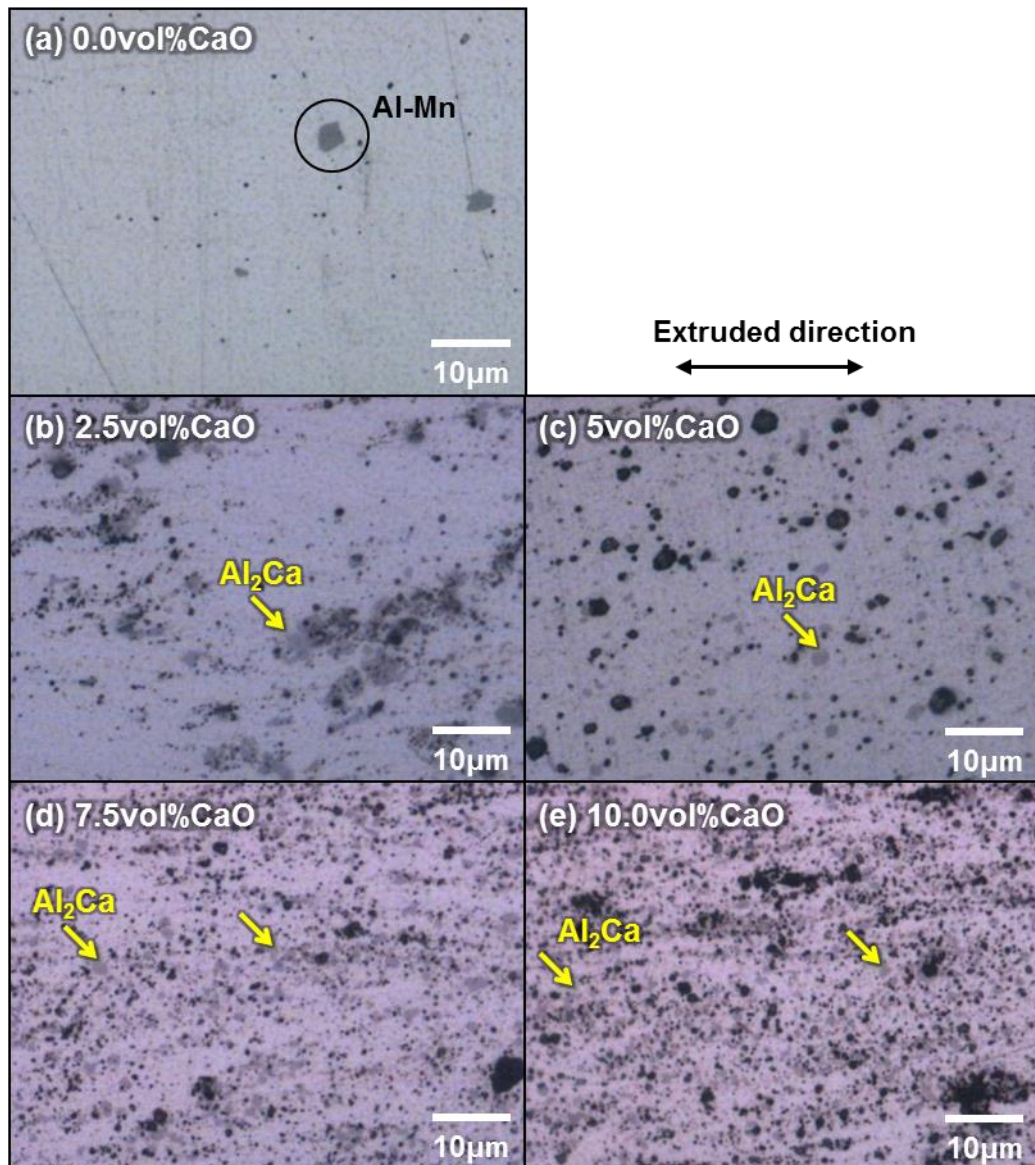


**Fig.5-8** Compressive stress - strain curves of AZ61B + CaO extruded materials at room temperature.

次に、組織構造を解析することで、上述した高温硬さおよび高温摩耗特性に及ぼす影響について調査した。まず、各押出材の XRD 結果を Fig.5-9 に示す。0.0vol%CaO を除いて、いずれの押出材でも CaO 粒子の熱分解反応を伴って合成した  $\text{Al}_2\text{Ca}$  および MgO の回折ピークが同定される。他方、 $\text{Al}_2\text{Ca}$  の合成によって  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  ( $\beta$  相) の回折ピークの消失も確認される。また、SPS 加工時に液相工程を経由している 2.5vol%CaO では CaO はほぼ全て分解しており、そのピークは見られない。次に、同試料の偏光顕微鏡による組織観察結果を Fig.5-10 に示す。CaO 添加量の増加に伴って各粒子はより均一かつ微細に分散しており、合成された化合物相も小さくなる。SPS 加工時に液相工程を経由した 2.5vol%CaO 添加材では、5.0vol%以上の試料と比較して図中に黄色矢印で示した  $\text{Al}_2\text{Ca}$  粒子(灰色)は粗大化しており、また偏析して局所的に存在する。このことより、微細な  $\text{Al}_2\text{Ca}$  粒子の均一分散の観点からは、CaO 添加量を 5.0vol%以上とし、固相温度域にて  $\text{Al}_2\text{Ca}$  を合成することが望ましい。



**Fig.5-9** XRD patterns of AZ61B+CaO extruded materials.

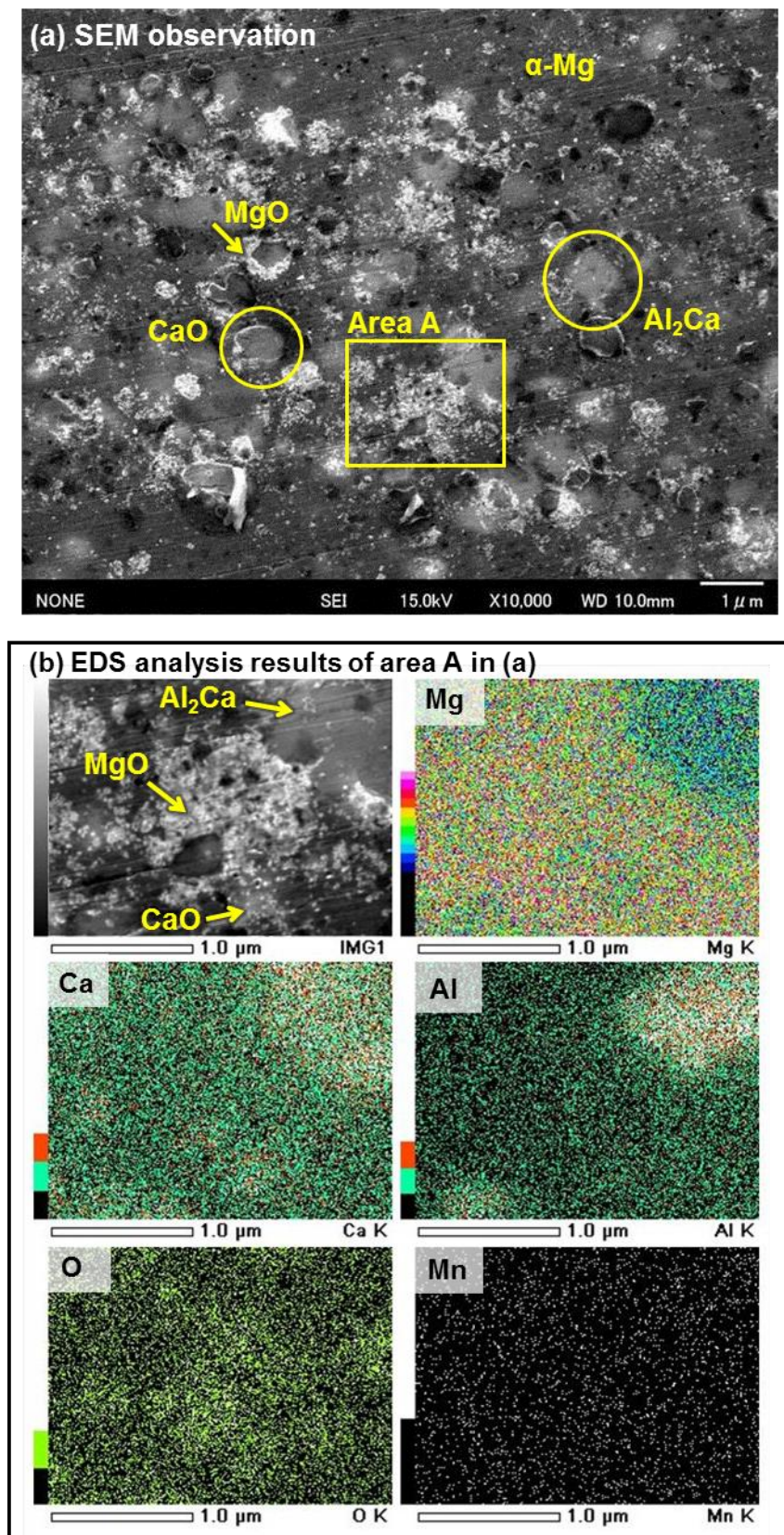


**Fig.5-10** Optical microscope observation on AZ61B+CaO extruded materials; 0.0vol% CaO (a), 2.5vol% CaO (b), 5.0vol% CaO (c), 7.5vol% CaO (d) and 10.0vol% CaO (e).

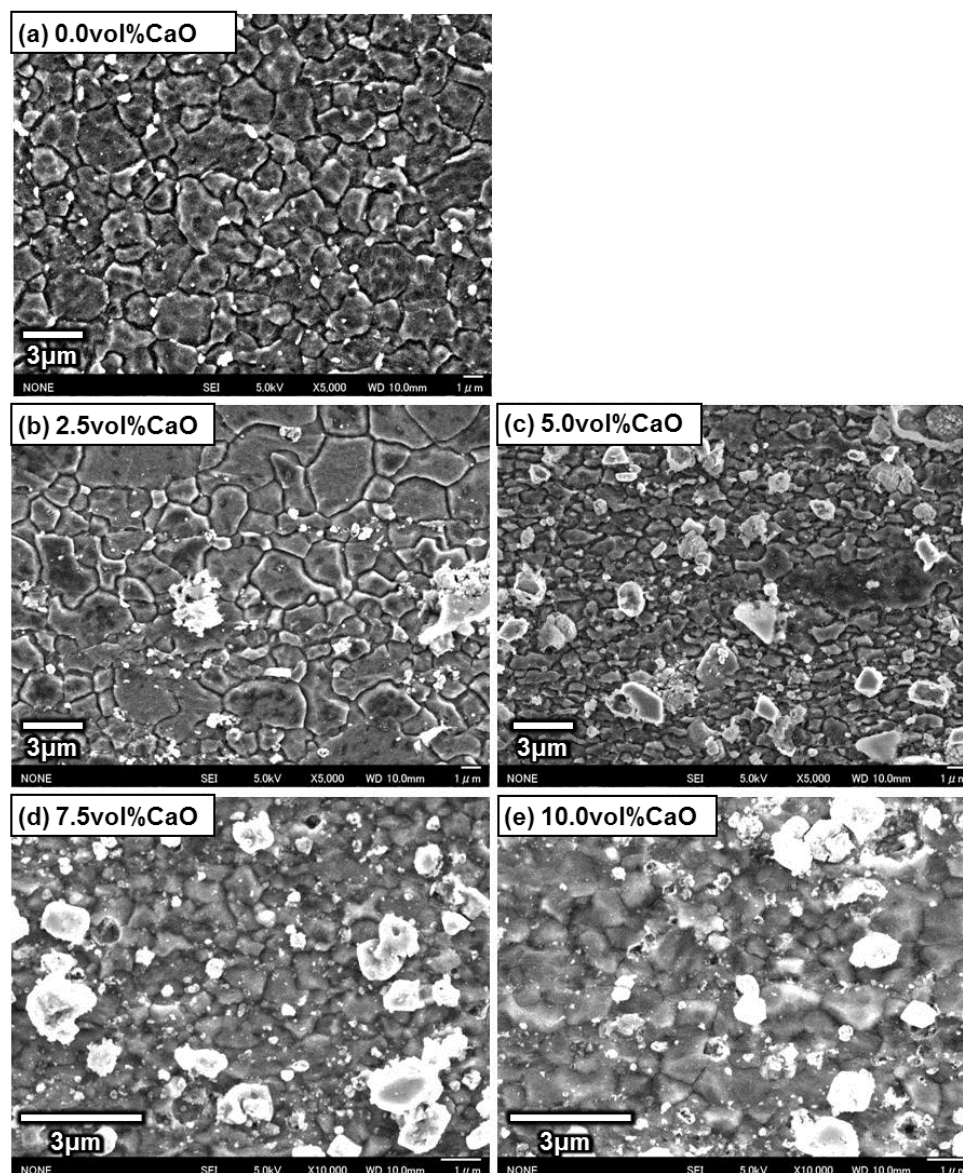
次に, Fig.5-11 に示す 10.0vol%CaO 添加材の SEM-EDS 観察結果によると, 未反応の CaO 粒子のほかに  $\text{Al}_2\text{Ca}$  および MgO 粒子の分散が確認されることから, これらの分散粒子が各押出材の常温および高温硬さの向上に寄与するものと考えられる. 各押出材について, エッチング処理後の SEM 観察組織を Fig.5-12 に, 同組織観察結果より測定した  $\alpha$ -Mg の平均結晶粒径を Table 5-1 にそれぞれ示す. CaO 添加量が増加するにつれて Mg 結晶粒が微

細化する様子が観察され、特に 5.0vol%以上になるとサブミクロンオーダーの微細構造が得られる。添加粒子が存在する状態で ECABMA 加工により強塑性加工を付与すると、粒子近傍の素地には加工ひずみが導入される。このひずみ量は粒子添加量の増加に伴って大きくなるため、その状態で熱間押出加工を施した場合、動的再結晶による結晶粒の微細化がより進行すると考えられる。また、同時に、分散粒子が結晶粒界に存在することによって、押出直後の加工発熱による結晶粒の粗大化を抑制する効果も得られる。これらの要因により、粒子添加と ECABMA 加工の併用が結晶粒微細化に有効であるといえる。なお、SPS 加工時に液相工程を経由した 2.5vol%CaO では、サブミクロンから  $10\mu\text{m}$  を越える結晶粒も観察され、比較的ばらつきが大きい。以上の結果より、上述した CaO/AZ61B 複合押出材の高温硬さの主な向上要因として、各種分散粒子 (CaO, MgO および  $\text{Al}_2\text{Ca}$ ) による分散強化と結晶粒微細化強化が考えられ、また、これらの因子が高温摩耗特性にも寄与すると予想される。









**Fig.5-12** SEM observation of AZ61B + CaO extruded materials after chemical etching treatment; 0.0vol% CaO (a), 2.5vol% CaO (b), 5.0vol% CaO (c), 7.5vol% CaO (d) and 10.0vol% CaO (e) .

**Table 5-1** Dependence of mean  $\alpha$ -Mg grain size of AZ61B + CaO extruded materials on CaO content.

CaO content /vol%	0.0	2.5	5.0	7.5	10.0
Grain size, d / $\mu\text{m}$	1.89	1.66	0.75	0.64	0.62

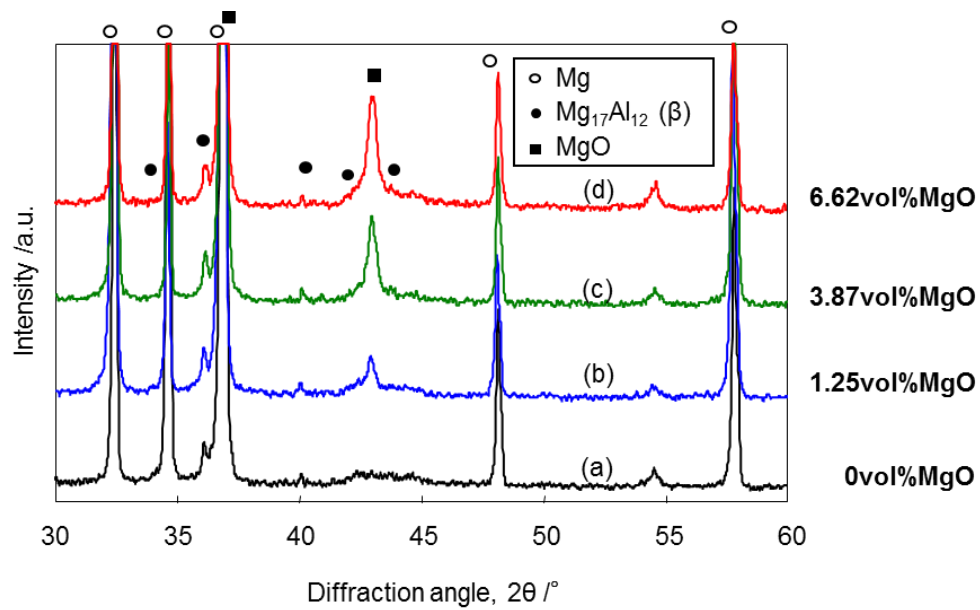
### 5.3 分散粒子およびAlの固溶がMg合金の高温特性に及ぼす影響

前節の結果より, CaO/AZ61B 複合押出材において, 高温摩耗特性に関しては明確な向上が見られなかったが, 優れた高温硬さを有することが明らかとなった. これらの高温特性には, 各種分散粒子(CaO, MgO および  $\text{Al}_2\text{Ca}$ )による分散強化と結晶粒微細化強化が影響していると予想される.

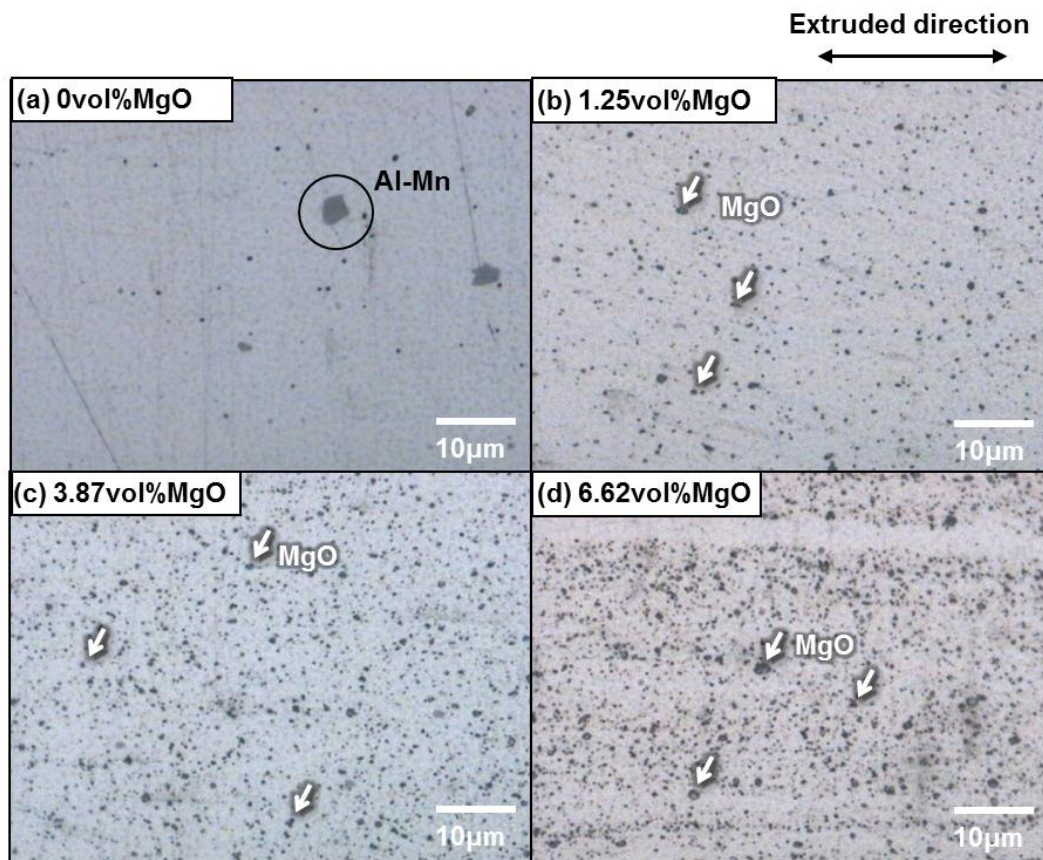
そこで本節では, これらの分散粒子が材料の高温特性に与える影響を分離して個々に評価する. また,  $\text{Al}_2\text{Ca}$  の合成によって,  $\alpha$ -Mg 母相中の Al 固溶量が変化することが予想されるため, Al の固溶の影響についても併せて調査・検討を行う.

#### (1) MgO 分散

AZ61B チップに MgO 粒子を添加して ECABMA 加工により複合プリカーサを作製した. 得られたプリカーサに対して, 前節と同様に冷間圧粉加工および SPS による焼結加工を施した後, 熱間押出加工を行うことで押出材を作製した. MgO 添加量は質量比率で 0, 2.5, 7.5, 12.5wt%とした. 体積比率に換算すると 0, 1.25, 3.87, 6.62vol%となり, 以下ではこの値を添加量として用いる. 得られた押出材の XRD 結果を Fig.5-13 に示す. MgO 添加量が多くなるほどそのピークはより明確に確認でき, 各押出材は  $\alpha$ -Mg,  $\beta$  相, MgO から構成されていることがわかる. Fig.5-14 に示す偏光顕微鏡観察結果によると, MgO 添加量の増加にともなってその分散密度は高くなり, いずれの試料でも概ね均一に分散している. 各押出材について, エッチング処理後の SEM 観察組織を Fig.5-15 に, 同観察結果より測定した素地を構成する  $\alpha$ -Mg の平均結晶粒径を Table 5-2 にそれぞれ示す. 前節の CaO/AZ61B 複合押出材と同様に, MgO 粒子の添加量が多くなるにつれて結晶粒は微細化し, 3.87vol%以上添加することでサブミクロンに達する. MgO 粒子を添加して ECABMA 加工を施した場合も, 粒子近傍の Mg 素地には大量のひずみが導入される. その結果, MgO 粒子の増加によるひずみ量の増大によって, 熱間押出加工時の動的再結晶粒の微細化が進んだと考えられる.

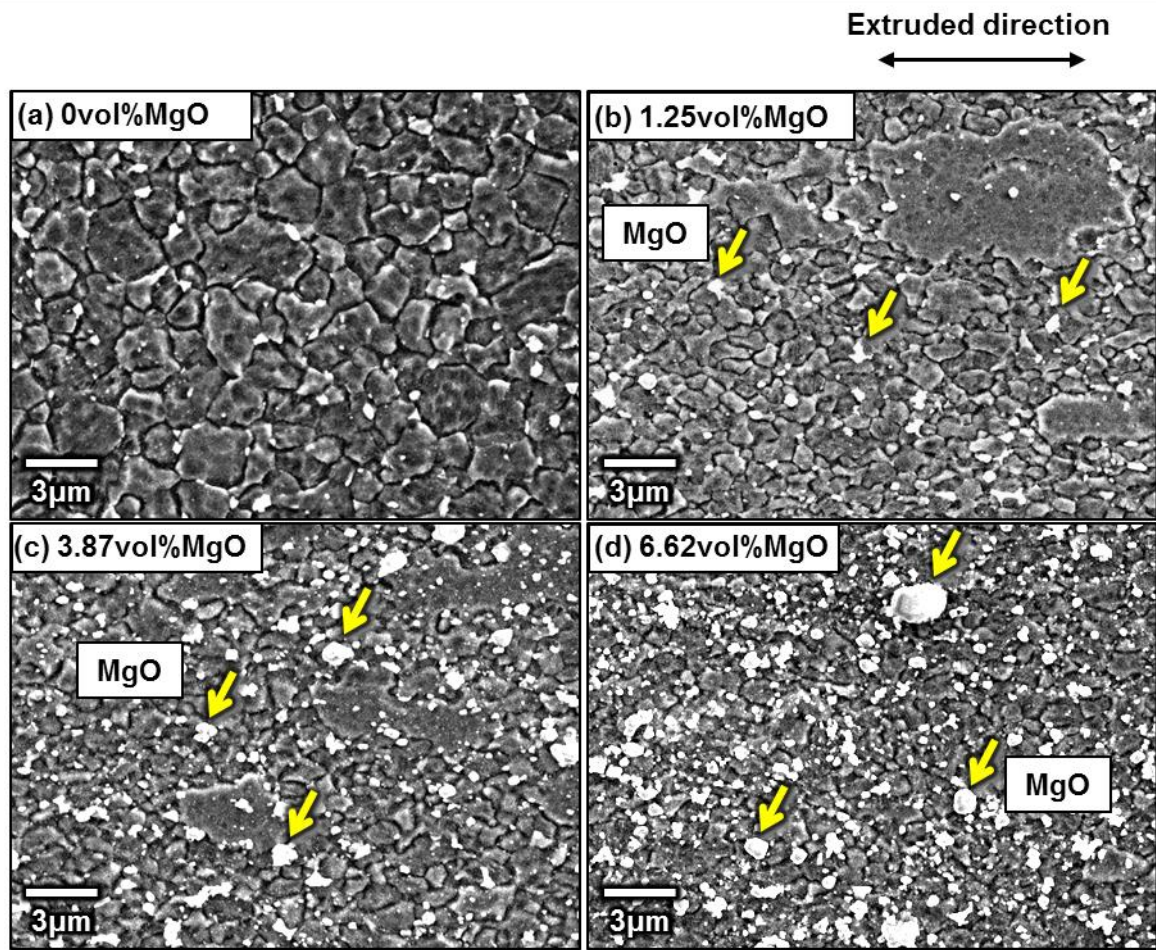


**Fig.5-13** XRD patterns of AZ61B + MgO extruded materials; 0vol% MgO (a), 1.25vol% MgO (b), 3.87vol% MgO (c) and 6.62vol% MgO (d).



**Fig.5-14** Optical microscope observation on AZ61B + MgO extruded materials; 0vol% MgO (a), 1.25vol% MgO (b), 3.87vol% MgO (c) and 6.62vol% MgO (d).





**Fig.5-15** SEM observation on AZ61B + MgO extruded materials after chemical etching treatment; 0vol% MgO (a), 1.25vol% MgO (b), 3.87vol% MgO (c) and 6.62vol% MgO (d).

**Table 5-2** Dependence of mean  $\alpha$ -Mg grain size of AZ61B + MgO extruded materials on MgO content.

MgO content (vol%)	0	1.25	3.87	6.62
Grain size, $d$ / $\mu\text{m}$	1.892	1.168	0.872	0.811

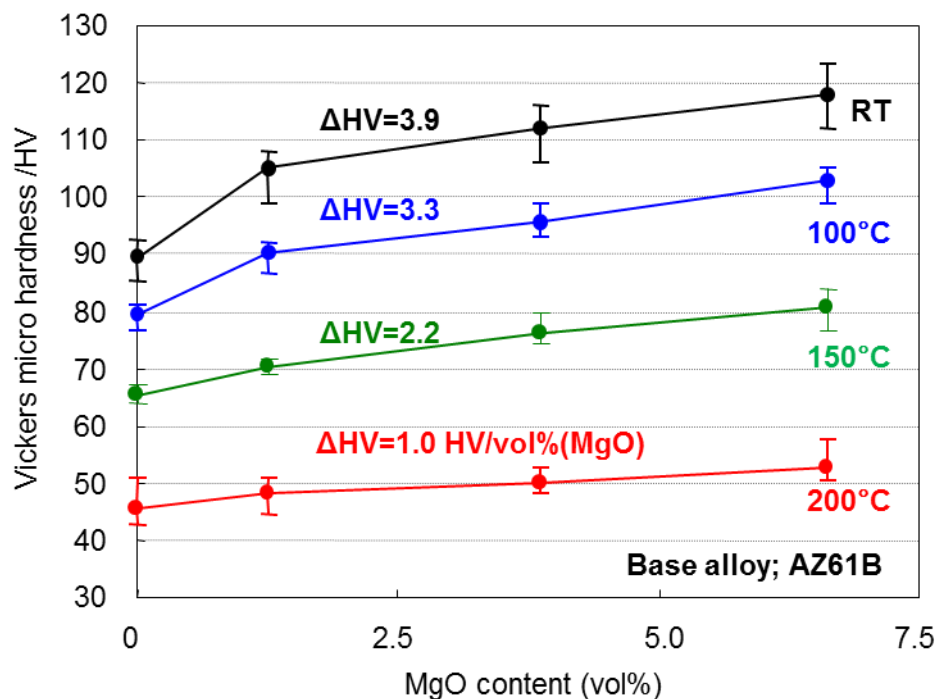
高温硬さ試験により測定した各押出材のビッカース硬さを Fig.5-16 に示す。いずれの温度においても MgO 添加量の増加にともなって硬さは向上している。前節と同様に最小二乗法近似により 1vol%MgO あたりの硬さ上昇量を算出すると、常温で 3.9HV/vol%, 100°C で 3.3 HV/vol%, 150°C で 2.2 HV/vol%, 200°C で 1.0HV/vol%となる。常温での硬さ向上作用は CaO の 4.3HV/vol%に匹敵するものの、高温での強化作用は急激に低下し、200°C では CaO の 2.8HV/vol%と比べて 3 分の 1 程度になる。このことから CaO 添加によって  $\text{Al}_2\text{Ca}$  や MgO を生成する CaO/AZ61B 複合押出材の強化機構は、MgO/AZ61B 複合押出材と異なることが示唆される。また、低温における硬さは MgO 添加量が 0vol%から 1.25vol%の間で急激に上昇する傾向がある。上述した組織観察結果によると、これらの押出材は MgO 添加量が多くなるほど結晶粒も微細化していることから、MgO の添加はその分散強化と結晶粒微細化強化による複合効果をもたらしていると考えられる。そこで、これらの強化因子を分離し、MgO 分散による硬さの増加量(割合)を算出することを考える。第1章で述べたように、Hall-Petch の経験則[17,18]によると、金属の多結晶体において耐力( $\sigma_y$ )は平均結晶粒径( $d$ )の平方根の逆数に比例するため、結晶粒を微細化するほど強度は高くなる。また、硬さは耐力とほぼ線形関係にあるため、結晶粒の微細化は硬さの向上にも有効であり、Hall-Petch 係数と平均結晶粒径から硬さに対する結晶粒微細化による強化作用を算出できる。高温における Mg 合金の Hall-Petch 係数としては、Barnett ら[19]が Mg-3%Al-1%Zn 合金の 200°C までの値を実験により算出しており、各温度における結晶粒径と 0.2%圧縮耐力の関係として Fig.5-17 に示す結果を得ている。なお、同図には文献[19]より引用した実験結果に対して、同文献で報告されている変形機構を加筆して示したほか、各文言・表示等に一部修正を加えている。同合金は低温、あるいは結晶粒が粗大な場合、容易に活動できるすべり系が底面すべりに限定されるため、その変形機構は双晶変形の影響を強く受ける。これに対して、高温もしくは比較的低温でも結晶粒が微細な場合、非底面すべりの活動が活発化するためにすべり変形が支配的となる[8,20]。この変形機構の変化によって Hall-Petch 係数は大きく変わり、高温もしくは結晶粒が微細な領域では、その値は小さくなる。本研究で対象とする CaO/AZ61B 複合押出材および MgO/AZ61B 複合押出材の結晶粒径は、Table 5-1 および

Table 5-2 で示したとおり、約  $0.6 \sim 1.9 \mu\text{m}$  の範囲であるため、 $d^{-1/2}$  値は  $23 \sim 41 \text{mm}^{-1/2}$  程度である。これは Fig.5-17 で対象としている結晶粒径よりもさらに微細な領域であり、前述の変形機構から考えると  $100^\circ\text{C}$  以上の高温ではすべり変形が支配的となるため、同図に示したすべり変形の支配領域における Hall-Petch 係数が適用できると考えられる。また、当研究室の先行研究[21]によると、結晶粒径が  $0.4 \sim 1.3 \mu\text{m}$  の超微細粒を有する AZ31B 合金は、結晶粒が粗大な場合と比べて常温における Hall-Petch 係数が小さくなる傾向にある。これは結晶粒が極めて微細な場合、常温においても変形機構として粒界すべりが活発になることが原因と考えられる。同研究ではビッカース硬さと平均結晶粒径の関係として、Hall-Petch 係数  $k = 0.884 [\text{HV} \cdot \text{mm}^{-1/2}]$  を得ており、常温での Hall-Petch 係数としてこの値を採用する。以上の結果を踏まえて、本考察で使用する Hall-Petch 係数を Table 5-3 にまとめて示す。常温での値を除き、いずれも結晶粒径と圧縮耐力の関係を表す数値である。そこで、この値を結晶粒径とビッカース硬さとの関係に変換する必要がある。上述したように、硬さと耐力の間には線形関係が成り立つため、本研究で対象とする複合材料における硬さと耐力の関係について検討する。まず、圧縮耐力を測定するため、作製した MgO/AZ61B 複合押出材に対して常温圧縮試験を行った。圧縮試験における応力-ひずみ線図を Fig.5-18 に示す。前節と同様、圧縮試験はそれぞれ 2 回ずつ行い、耐力値の高い方を図示した。また、同図には耐力、最大応力、最大ひずみ、ヤング率の平均値を表にまとめて示す。MgO 添加量の増加にともなって耐力、最大応力ともに向上しており、とりわけ 0vol%MgO から 1.25vol%MgO への向上が顕著である。一方、最大ひずみは MgO 添加量が多くなるほど低下するが、6.62vol%MgO でも 8.5% を示しており、低下は緩やかである。次に、ここで得られた圧縮耐力と常温硬さの関係を Fig.5-19 に示す。なお、データの信頼性を高めるために、前節で得た CaO/AZ61B 複合押出材の圧縮耐力と常温硬さのデータも同図に示す。両者の間には線形関係が確認でき、最小二乗法近似によるグラフの傾きより、硬さ変化と耐力変化の間には次式の関係が成立する。

$$\Delta \text{HV} [\text{HV}] = 0.239 \Delta \sigma_{0.2} [\text{MPa}] \quad (4-1)$$

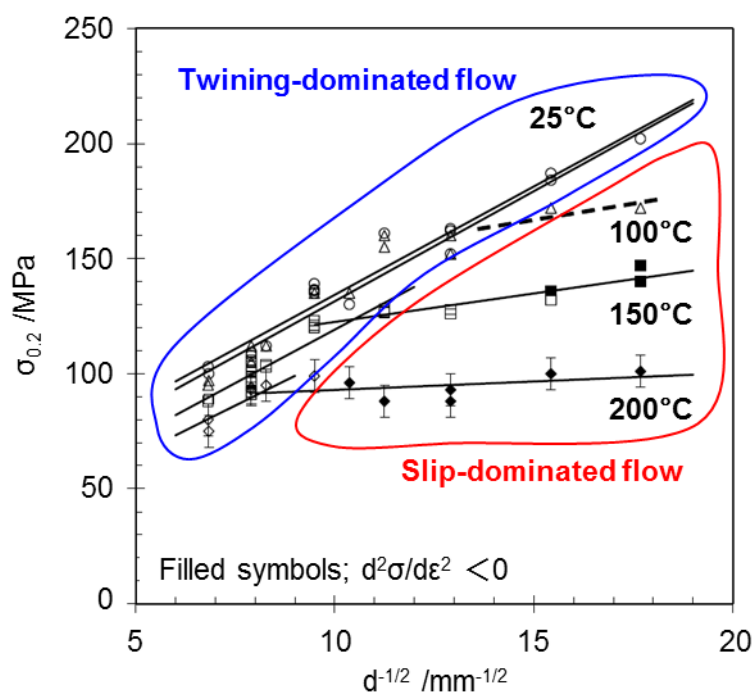
さて、Table 5-2 に示した各押出材の平均結晶粒径  $d[\text{mm}]$  と Table 5-3 に示した高温での Hall-Petch 係数  $k[\text{MPa} \cdot \text{mm}^{1/2}]$  から、Hall-Petch の経験則の非定数項  $\sigma_{0.2} = kd^{-1/2} [\text{MPa}]$  を算

出し, 0vol%MgO の値を基準としてその値を減算した耐力の増加量  $\Delta\sigma_{0.2}$  を計算する. 得られた値を上式(4-1)により硬さの増加量  $\Delta\text{HV}[\text{HV}]$  に変換した結果を Fig.5-20 に示す. なお, 常温での硬さの増加量については, Table 5-3 に示した硬さの Hall-Petch 係数  $k[\text{HV}\cdot\text{mm}^{1/2}]$  と平均結晶粒径  $d[\text{mm}]$  から直接  $\Delta\text{HV}=kd^{-1/2}[\text{HV}]$  を計算して同図に示した. いずれの温度でも MgO 添加量の増加にともなって結晶粒微細化による硬さの向上効果は高くなっており, とりわけ常温での上昇は著しい. 一方, 温度が高くなるにつれてその効果は低下し,  $200^\circ\text{C}$  では結晶粒微細化はほとんど効果を示さない. これは上述したように, 高温での変形機構として粒界すべりの寄与が大きくなるため, 結晶粒界の変形抵抗としての作用が低温時ほど得られないことが原因であると考えられる.



**Fig.5-16** Vickers micro hardness of AZ61B + MgO extruded materials at various temperatures.

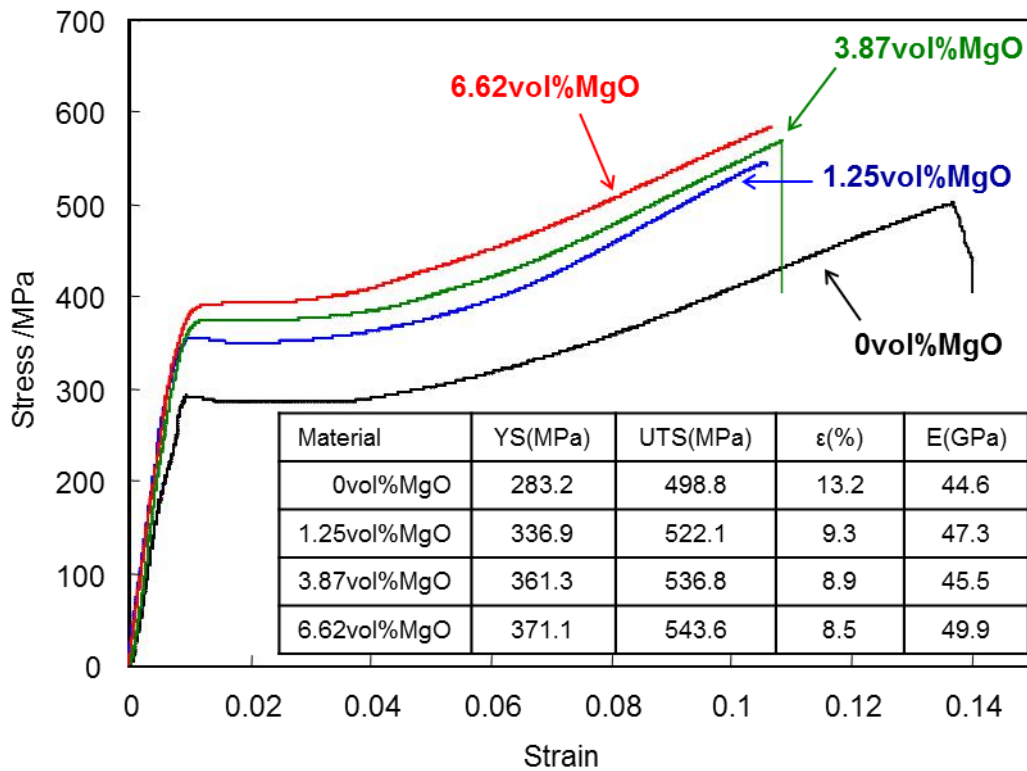




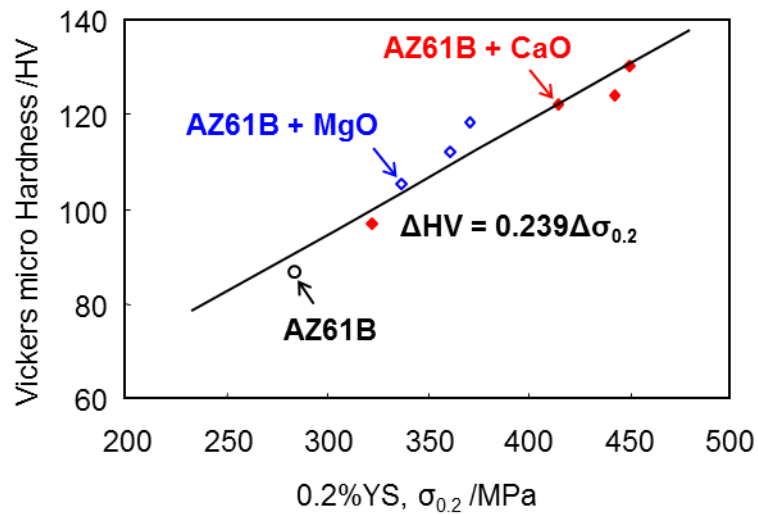
**Fig.5-17** Hall-Petch relationship of Mg-3%Al-1%Zn alloy at various temperatures [19].

**Table 5-3** Hall-Petch parameters of Mg-Al alloys used in this study.

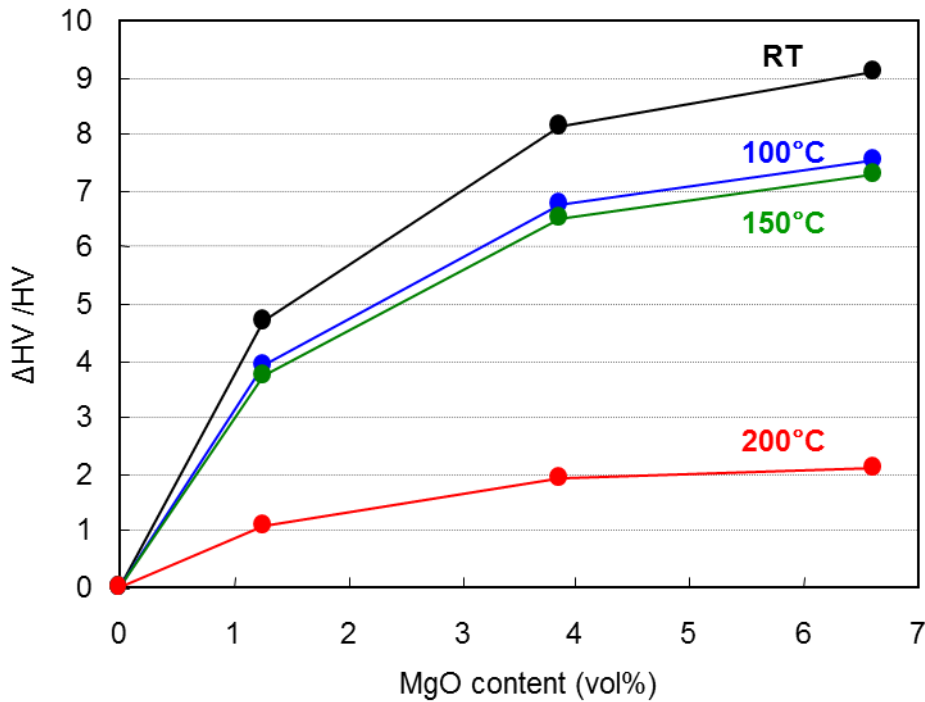
Temperature, $T$ / °C	k value	Reference
RT	0.884 [ $\text{HV} \cdot \text{mm}^{-1/2}$ ]	previous work [21]
100	2.6 [ $\text{MPa} \cdot \text{mm}^{-1/2}$ ]	Barnett [19]
150	2.5 [ $\text{MPa} \cdot \text{mm}^{-1/2}$ ]	Barnett [19]
200	0.73 [ $\text{MPa} \cdot \text{mm}^{-1/2}$ ]	Barnett [19]



**Fig.5-18** Compressive stress - strain curves of AZ61B + MgO extruded materials at room temperature.



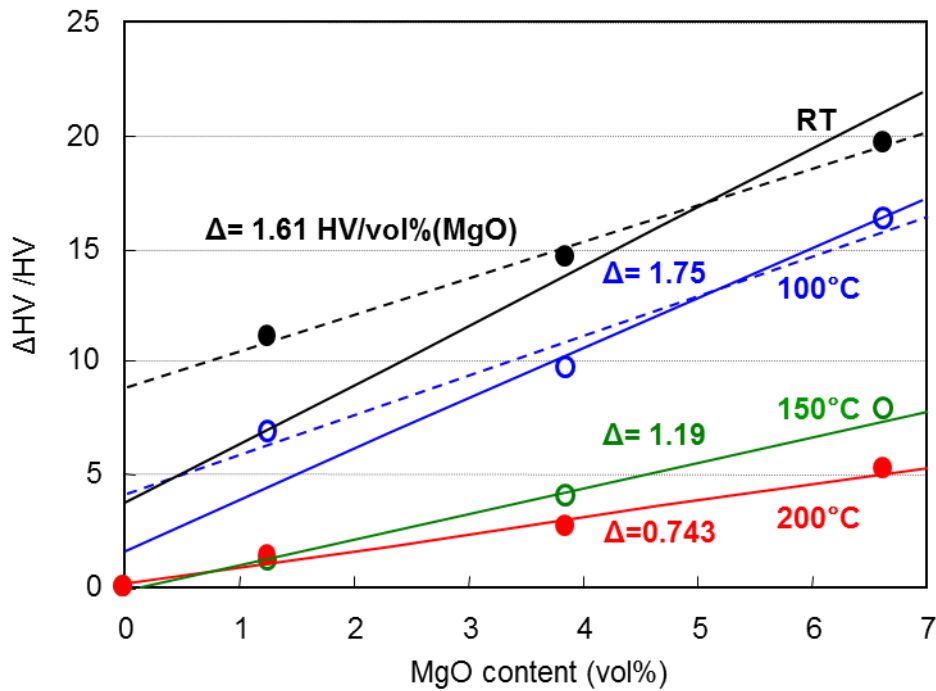
**Fig.5-19** Relationship between Vickers micro hardness and 0.2% Yield stress.



**Fig.5-20** Effect of grain size refinement on Vickers micro hardness of AZ61B + MgO extruded materials at various temperatures.

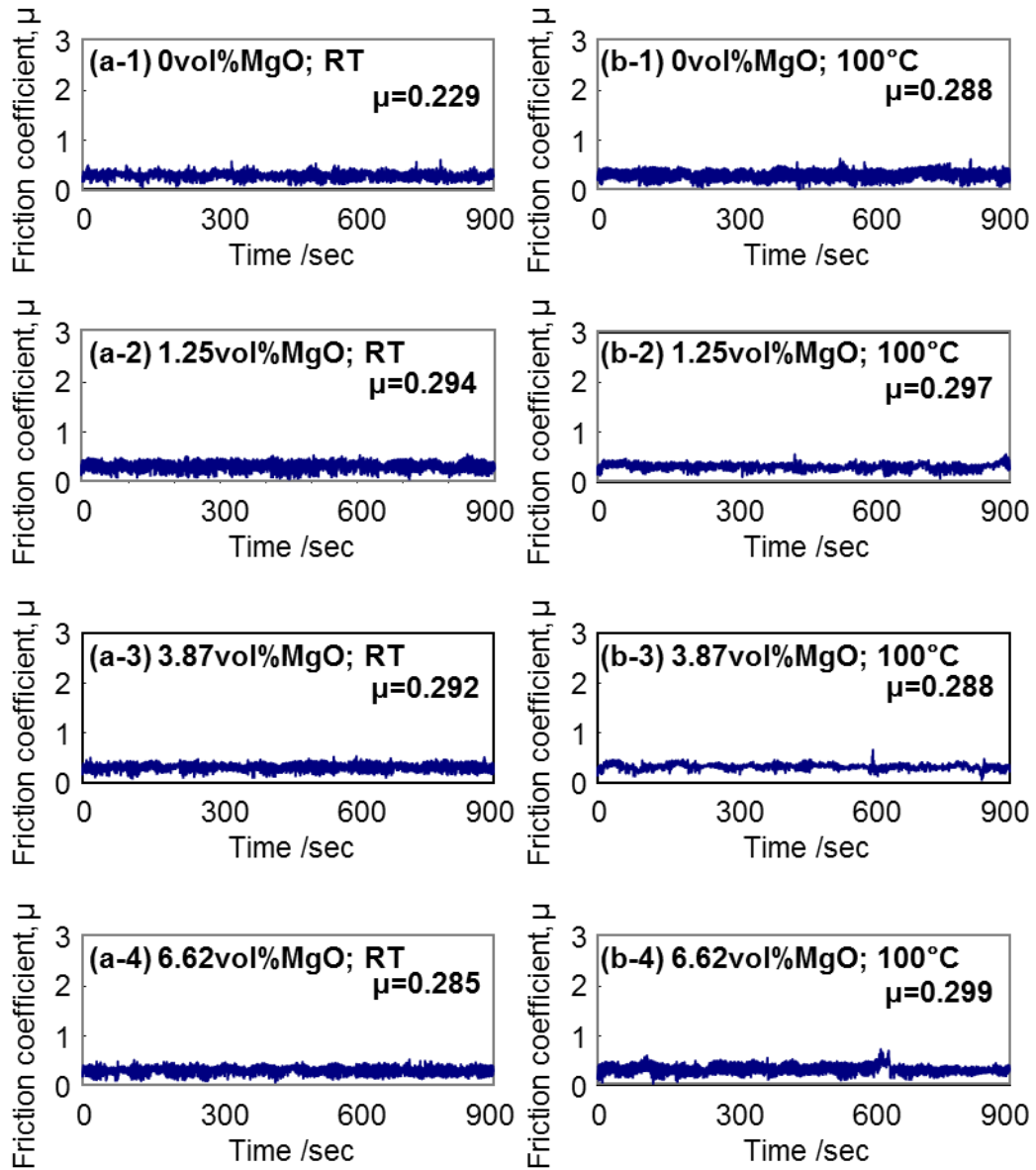
次に, Fig.5-16 に示した硬さの測定値から, 算出した結晶粒微細化効果を減算して得た MgO 粒子の分散による強化作用を Fig.5-21 に示す. なお, Fig.5-20 と同様に, 0vol%MgO を基準とした際の増分で示した. MgO の分散強化作用は, いずれの温度でも結晶粒微細化による強化作用と比べて高い効果を示している. 図中に実線で示した, 最小二乗法を用いた線形近似によると, 150°C 以上では MgO 添加量と硬さの増加量には良い線形性が確認できる. 一方, 100°C 以下では両者に強い線形関係が見られない. 0vol%MgO を除く3つの押出材の結果を線形近似した破線によると, 良い線形性が確認され, 0vol%MgO の硬さのみが他に比べて低いことがわかる. 上述したように, MgO 粒子を添加して ECABMA 加工や熱間押出加工といった強塑性加工を付与すると, 硬質な MgO 粒子周辺の Mg 素地には相当量のひずみが導入される. ECABMA 加工によって導入されたひずみの大部分は SPS 加工や熱間押出加工時に開放され, 動的再結晶を促進することで押出材の結晶粒を微細化すると考えられるが, 押出加工時に再度導入されたひずみの一部もしくは大部分は押出材中に蓄積

される。その結果、材料中の転位密度が増加するため、MgO 粒子添加量が多いほど材料は加工硬化すると予想される[10]。この加工硬化量は MgO 粒子添加量がわずかでも、全く添加しない 0vol%MgO と比較すると大幅に高くなると考えられる。そのため、常温における 0vol%MgO の硬さが他の3つの押出材よりも顕著に低いものと推測される。一方、材料の再結晶温度以上においては蓄積されたひずみエネルギーが開放され、転位密度が低下することによって材料は軟化する。また再結晶温度以下でも、回復現象によって転位の再配列が起こり、転位密度は低下する[10]。一般に再結晶温度は、絶対温度で表した融点の 1/2 程度であり[22]、Mg 合金の場合 200°C あるいはそれ以下である。その結果、150°C や 200°C ではひずみエネルギーの開放によって加工硬化による効果は小さくなり、Fig.5-21 において、0vol%MgO も含めて良い線形性を示したと考えられる。他方、100°C の熱処理では十分に転位密度が減少せず、加工硬化の影響が残っているが、実線と破線の傾きを比較すると、常温ほど顕著な影響は受けていない。以上の考察より、100°C 以下においては、0vol%MgO を除いて近似した破線の方が MgO 粒子による分散強化の影響を直接的に表していると考えられる。また、その傾きから MgO 1vol%あたりの硬さ上昇量を算出すると、常温で 1.61HV/vol%、100°C で 1.75HV/vol%となる。また、150°C 以上では実線の傾きを用いて、150°C で 1.19HV/vol%、200°C で 0.743HV/vol%という値を得る。いずれの温度でも 0.7 ~ 1.7HV/vol%程度の値を示し、MgO の分散強化作用に大きな差は見られない。低温での値がやや大きいのが、これは MgO 粒子を添加した押出材においてもその添加量の違いによって加工硬化量に差が生じるためであると考えられる。その場合、Fig.5-21 において MgO 添加量が多いほど硬さが高く測定されることから、その影響を除去した場合の傾きは上記の値よりも小さくなり、各温度における MgO の分散強化作用は近い値を示す。ただし、その影響は大きくないと考えられるため、ここでは上記の値を各温度における MgO の分散強化作用と結論付ける。

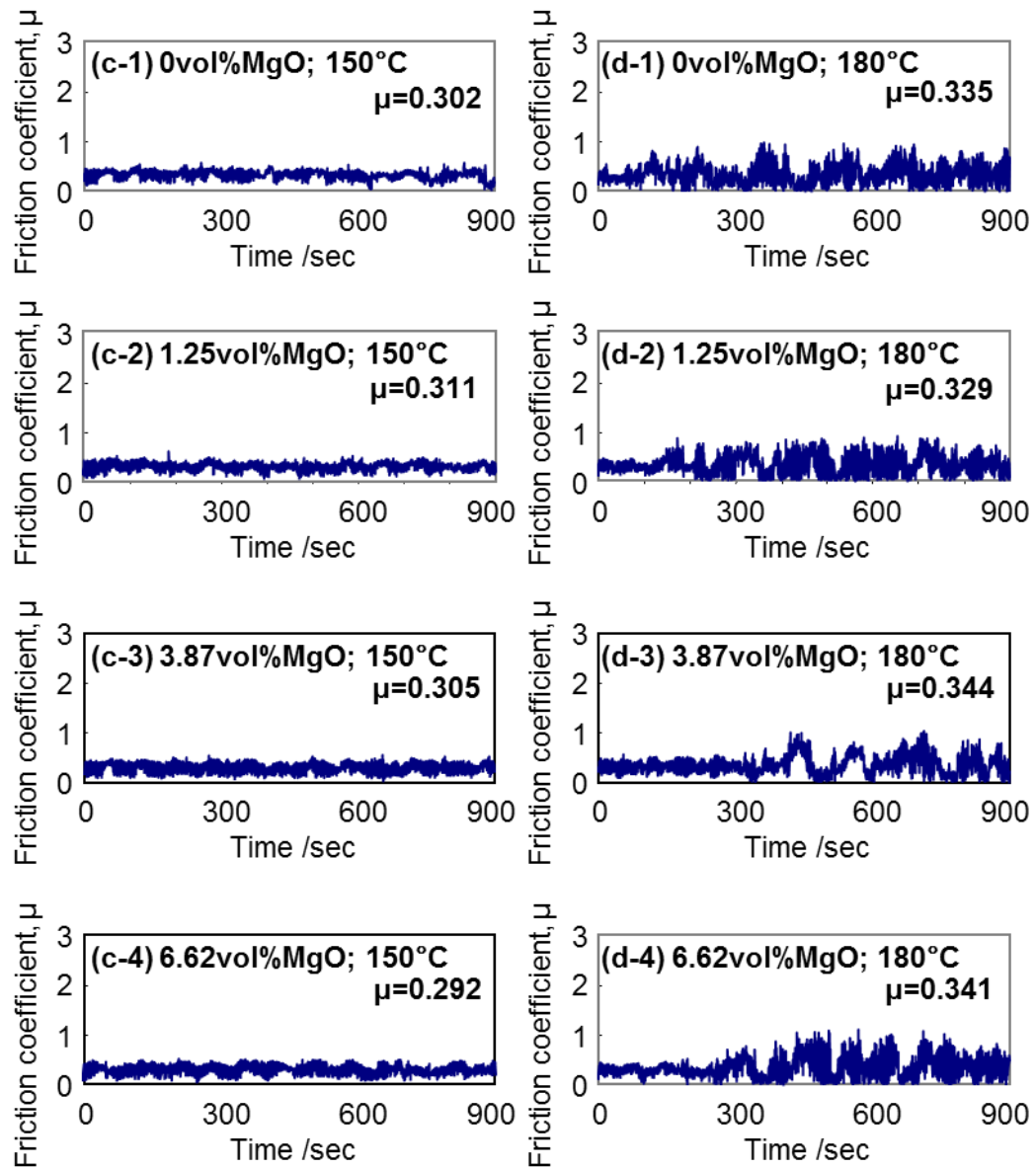


**Fig.5-21** Effect of MgO dispersion on Vickers micro hardness of AZ61B + MgO extruded materials at various temperatures.

次に、各押出材に対して、各温度で ball-on-disk 方式の摩擦・摩耗試験を行った。摩擦係数の時間変化を Fig.5-22 に示す。前節と同様、図中には平均摩擦係数の値を併記した。常温から 150°C のいずれの温度でも、各押出材間で MgO 添加量による摩擦係数の変動に顕著な差異は見られず、変動幅が小さく安定した摩擦挙動を示す。(d)の 180°C においては、すべての押出材で安定した初期摩耗状態を経た後に、変動幅が大きく不安定な摩擦係数を示す。MgO 添加量が多いほど初期摩耗状態は長く持続し、0vol%MgO ではほとんど確認できない。各押出材の摩耗痕の SEM 観察結果を Fig.5-23 に示す。常温および 100°C においては、すべての押出材で摺動方向に沿って直線状かつ一様な削り傷が形成されており、アブレシブ摩耗が進行している。150°C においても類似の傾向が確認できるが、0vol%MgO (a)や 3.87vol%MgO (c)では矢印で示すように一部に凝着による摩耗痕が観察され、凝着摩耗とアブレシブ摩耗が混在している。180°C ではすべての押出材で明確に凝着現象が確認できる。

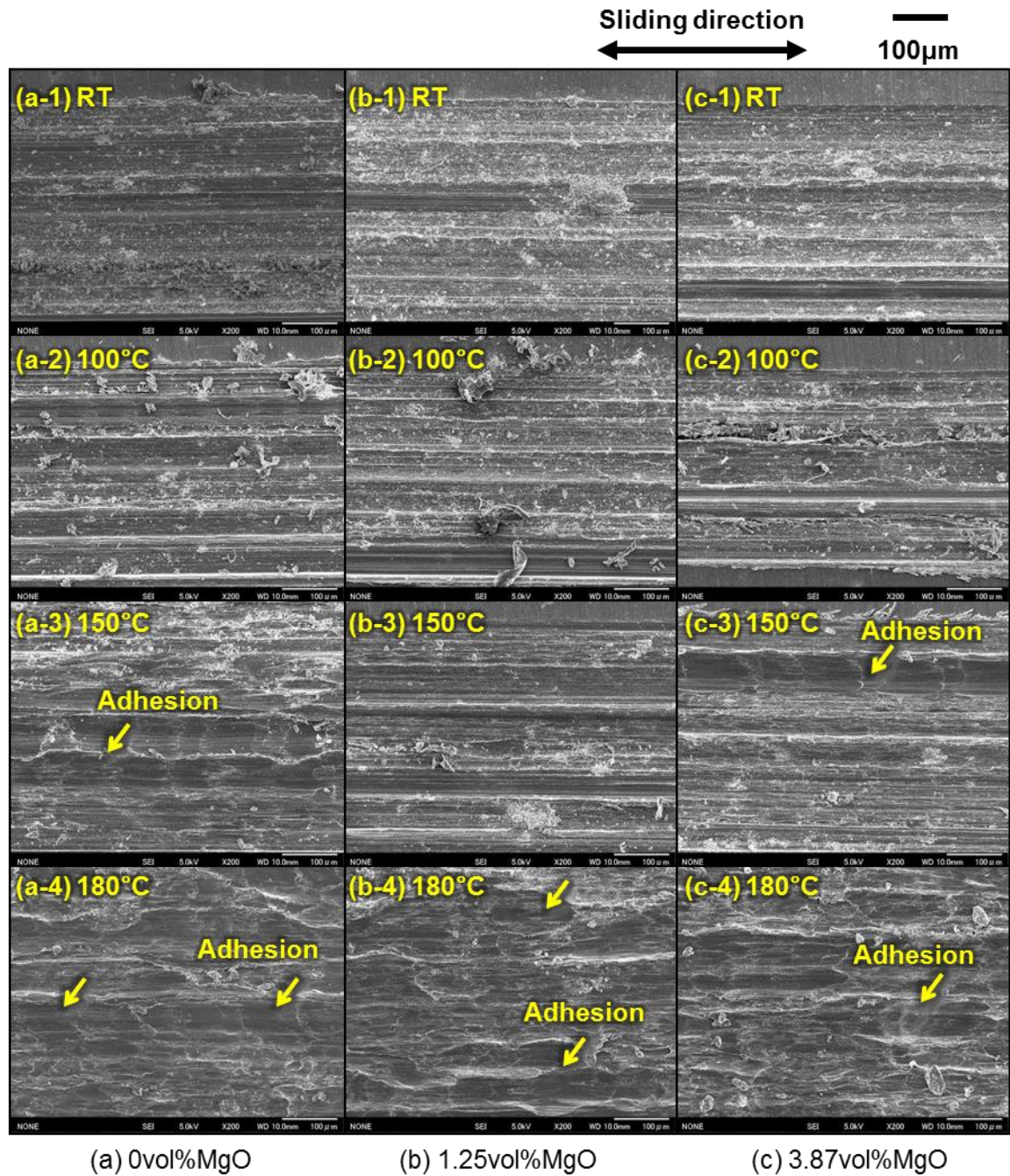


**Fig.5-22** Changes of friction coefficient ( $\mu$ ) of AZ61B + MgO extruded materials in the dry wear test at various temperatures. Room temperature (a) and 100°C (b).



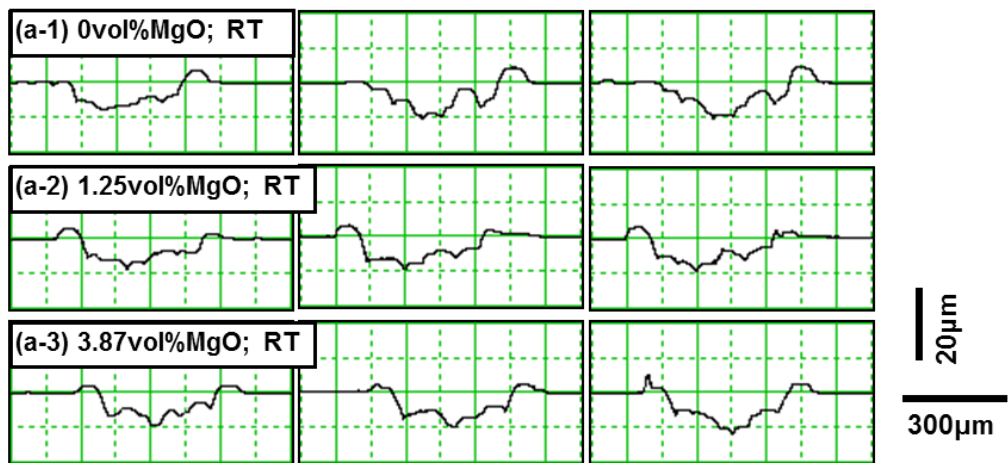
**Fig.5-22** Continued. 150°C (c) and 180°C (d).



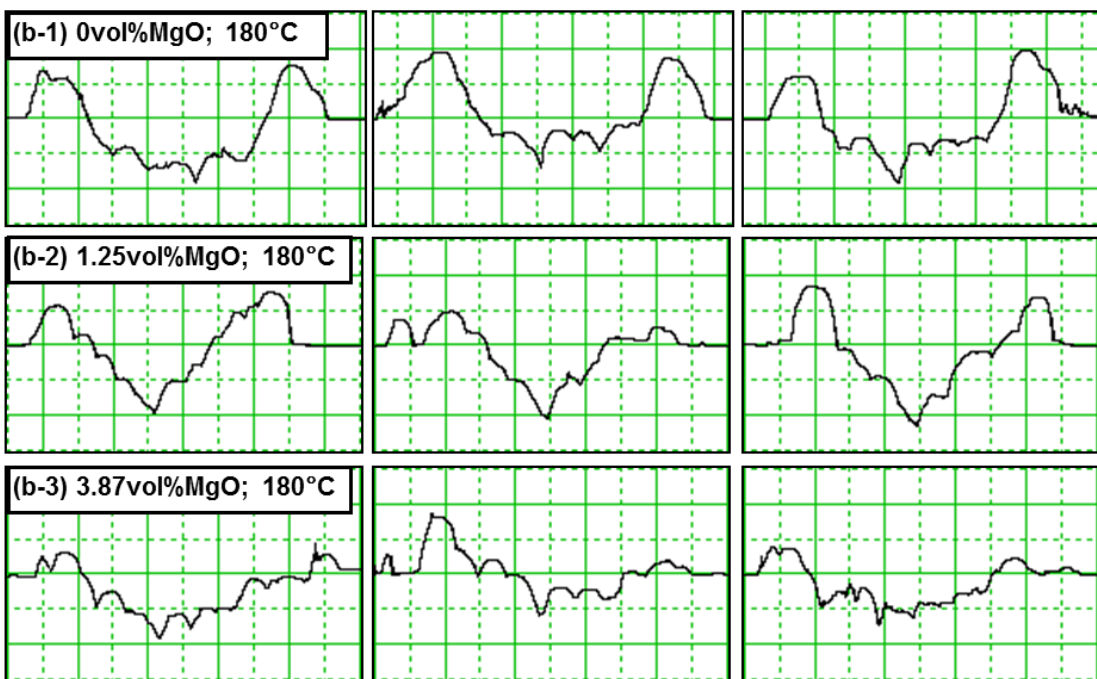


**Fig.5-23** SEM observation on sliding surface of AZ61B + MgO extruded materials in the dry wear test at various temperatures; 0vol%MgO (a), 1.25vol%MgO (b) and 3.87vol%MgO (c).

次に、表面粗さ試験機を用いて測定した各押出材の摩耗痕の断面形状を Fig.5-24 に示す。いずれの押出材においても、常温よりも  $180^\circ\text{C}$  における摩耗痕は幅および深さが大きく、激しく摩耗されている。一方、MgO 添加量による摩耗痕の形状には顕著な変化は見られないが、常温および  $180^\circ\text{C}$  のいずれにおいても、MgO 添加量が多い押出材ほど摩耗痕の縁部における試料の盛り上がりやや小さくなる傾向が確認できる。これは Fig.5-16 に示したように、MgO 添加量が多いほど硬さが高くなることで変形抵抗が大きくなるためである。以上の結果より、MgO 添加による摩擦・摩耗特性への影響はほとんど確認できない。なお、 $180^\circ\text{C}$  において初期摩耗の持続長さが MgO 添加量の増加に伴って長くなるが、これは材料の硬さが向上することによって塑性変形が生じにくくなり、表面酸化被膜が破壊されるまでに時間を要するためと考える。摩耗形態は低温でアブレシブ摩耗、高温では凝着摩耗が支配的となるが、これは前節で考察したように高温で硬さが低下すること、および金属同士の凝着力が温度上昇に伴って大きくなることが原因であると考えられる。また、Fig.5-24 によると、前節の CaO/AZ61B 複合押出材と同じく、いずれの押出材においても酸化被膜を破壊するに十分と考えられる塑性変形が摩耗痕に付与されていることから、低温における摩耗形態が凝着摩耗とアブレシブ摩耗のどちらを示すかは、材料と SUS304 ボールの親和性(上述の凝着時の活性化エネルギー)によって決定されるものと考えられる。前出した Fig.5-13 の XRD 結果によると、MgO 添加量に関わらず、すべての押出材が  $\alpha\text{-Mg}$ 、 $\beta$  相および MgO から構成されており、また母合金と MgO が反応しないことを考慮すると、母合金中に固溶する Al の量も一定である。すなわち、MgO 含有量と結晶粒径、およびひずみの導入による加工硬化度を除いて各押出材の間に顕著な相違はないといえる。つまり、 $150^\circ\text{C}$  以下における摩耗形態が主としてアブレシブ摩耗を示すことを考慮すると、MgO 含有量、結晶粒径および加工硬化度の差異による、材料と SUS304 の親和性への影響はほとんどないと結論付けられる。



(a) Room temperature



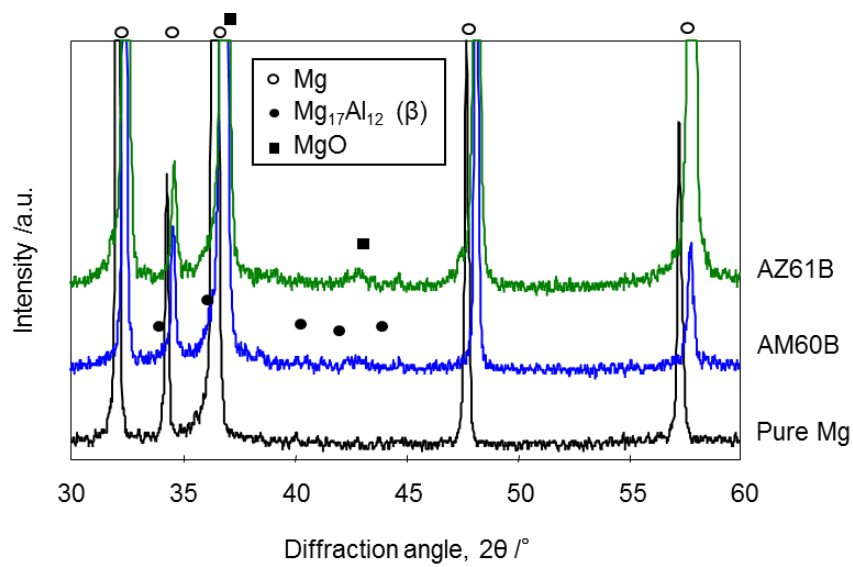
(b) 180°C

**Fig.5-24** Cross section shape of damaged area of AZ61B + MgO extruded materials in the dry wear test at various temperatures; room temperature (a) and 180°C (b).

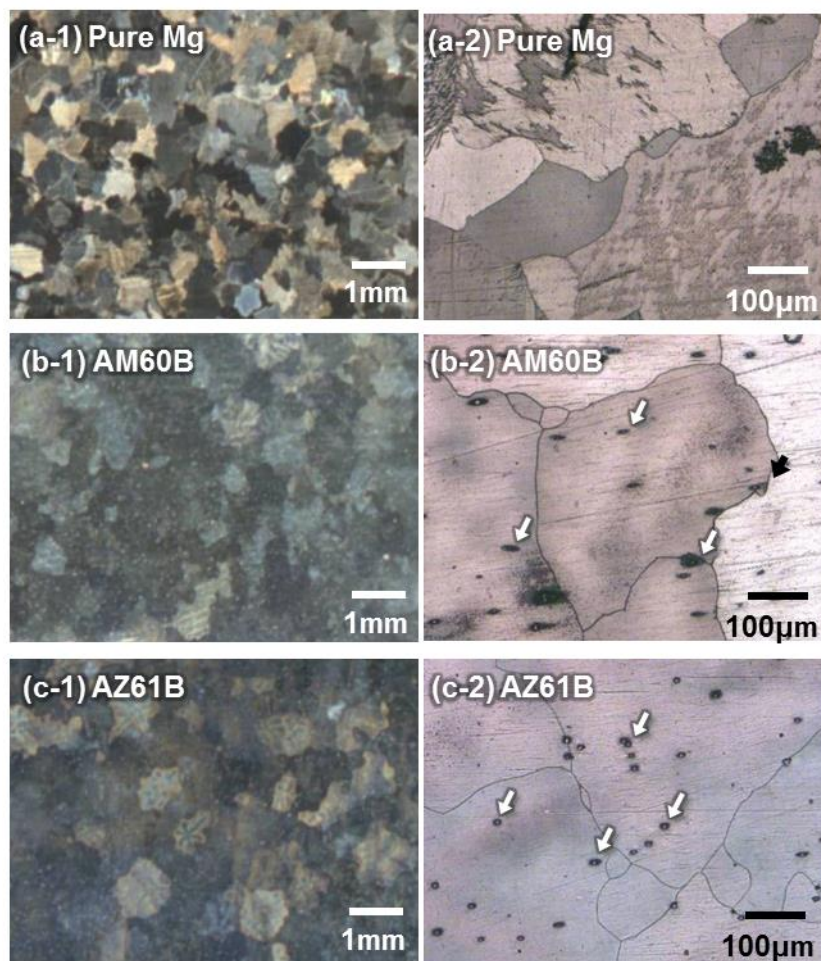
## (2) Al および Zn の固溶

Al 原子の  $\alpha$ -Mg 母相への固溶による高温特性への影響を調査するため、AM60B 鋳造材を準備し、溶体化処理を施すことで AM60B 中に  $\beta$  相として存在する Al 原子を  $\alpha$ -Mg 相中に均一に固溶させた過飽和固溶体を作製した。比較材として純 Mg 鋳造材にも同様の処理を施した。また、後述する  $\text{Al}_2\text{Ca}$  分散強化の評価に際して AMX602 合金と AZ31B 合金を比較するにあたり、Zn の固溶の影響を考慮する必要があるため、AZ61B 合金鋳造材についても同様の処理を施して評価試料とした。AM60B と AZ61B の比較により公称組成で Zn1% の効果の評価できる。まず、得られた溶体化処理材の XRD 結果を Fig.5-25 に示す。いずれの試料においても  $\alpha$ -Mg 相以外の回折ピークは明確に確認できない。また、純 Mg と比較して AM60B および AZ61B の  $\alpha$ -Mg のピークはいずれも高角側にシフトしている。これは  $\alpha$ -Mg 相の面間隔が縮小していることを意味し、合金中に含まれる Al 原子が  $\alpha$ -Mg 結晶中に過飽和に固溶していることに起因すると考えられる。次に、エッチング処理を施した各溶体化処理材の組織観察結果を Fig.5-26 に示す。いずれの試料も直径 1mm 前後の結晶粒を有する粗大な組織を形成しており、結晶粒径の差異による材料の強化作用への影響は限定的であると考えられる。AM60B および AZ61B 中には矢印で示す粒子が観察されるが、SEM-EDS 分析結果より、これは Al-Mn 系化合物である。また、 $\beta$  相はいずれの試料でも確認できず SEM-EDS 観察によっても観察されなかったことから、Fig.5-25 の XRD 結果も踏まえると、ほぼすべての Al 原子が  $\alpha$ -Mg 母相に固溶していると判断できる。





**Fig.5-25** XRD patterns of solution treatment specimens.



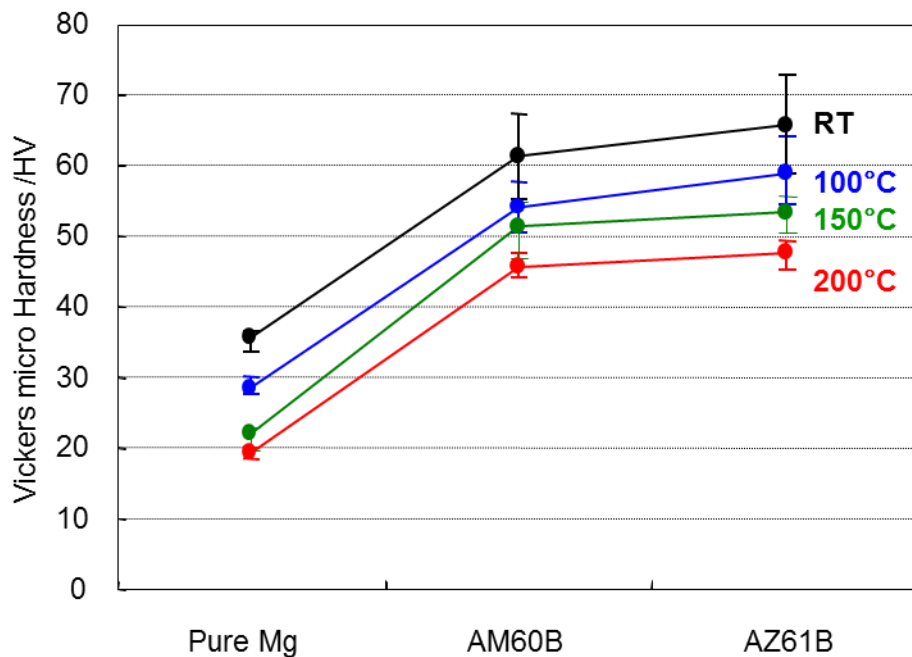
**Fig.5-26** Optical microstructure of solution treatment specimens after chemical etching treatment.

次に、作製した溶体化処理材の高温特性の評価を行った。第2章で述べたとおり、AM60B および AZ61B の溶体化処理材は Al 原子が  $\alpha$ -Mg 母相中に過飽和に固溶しているため、 $200^\circ\text{C}$  で 100h の事前熱処理を施すことで  $\beta$  相が時効析出する。ここでは  $\beta$  相の影響を排除し、Al の固溶の影響のみを評価するため、試験温度での事前熱処理は行わずに高温試験を実施した。なお、高温試験中に  $\beta$  相が析出することも考えられるが、Fig.2-13 の XRD 結果によると  $200^\circ\text{C}$  で 30min 保持しても  $\beta$  相は確認されなかったことから、その影響は無視できるほど小さいといえる。

各温度における溶体化処理材のビッカース硬さを Fig.5-27 に示す。硬さ測定は Al-Mn 系化合物を避けて 5 回行い、その平均値を測定値とした。純 Mg と比較して、Al の過飽和固溶体である AM60B の素地の硬さはいずれの温度でも顕著に高く、常温で 26HV、 $100^\circ\text{C}$  で 25HV、 $150^\circ\text{C}$  で 29HV、 $200^\circ\text{C}$  で 26HV の上昇量を示す。Table 2-3 より AM60B の Al 組成は 5.8wt%であることから、そのすべてが素地中に固溶したと想定して、この硬さの上昇量を固溶 Al 原子 1wt%あたりの硬さ上昇量に換算した結果を Table 5-4 に示す。Al 原子の固溶による強化作用はいずれの温度でも有効であり、高温でも鈍化していない。溶質元素としての Al の添加は Mg 合金の積層欠陥エネルギーを低下させることが知られており[8]、転位の交差すべりや上昇運動が起こりにくくなるため、材料の硬さが向上するものと考えられる。また、積層欠陥エネルギーは温度によって大きく変化しないため、この効果は高温でも有効である[23]。特に高温では、転位の上昇運動が変形機構に大きな影響を与えることから、その運動を妨げる積層欠陥エネルギーの低下はより効果的であると考えられ、これが上述した硬さ向上の要因の一つとなると考えられる。

次に、Al と Zn の固溶体である AZ61B の硬さはすべての温度で AM60B よりもわずかに高い。AM60B と AZ61B は公称組成で Zn1%の差を有することから、この硬さの上昇は公称組成で固溶 Zn 原子1%による強化作用とみなせる。その上昇量を Table 5-5 に示す。Zn の固溶による強化は低温側で顕著であり、高温では鈍化する。溶質原子としての Zn の添加は Mg 合金の積層欠陥エネルギーを低下させる効果はほとんどなく、積層欠陥に対してエネルギー的に反発する傾向が報告されている[24]ことから、Al と比較して Zn の固溶による強化作用は高温

では有効でないと考えられる. なお, 高温クリープ現象を考えた場合, 固溶原子の影響はその固溶量に必ずしも比例することではなく, また 2 種類以上の固溶原子の効果も単純に加算的ではないとの報告がある[23]. しかし, 上記の考察においては, 簡単のため Al の固溶による強化作用がその固溶量に比例し, かつ Al と Zn の間で各々の固溶による強化量が加算できるものと仮定した.



**Fig.5-27** Vickers micro hardness of solution treatment specimens at various temperatures.

**Table 5-4** Effect of Al solid solution on Vickers micro hardness of Mg alloys at various temperatures by comparison of pure Mg and AM60B alloy.

Temperature, T /°C	RT	100°C	150°C	200°C
Solution hardening [HV/wt%Al]	4.41	4.38	5.04	4.53

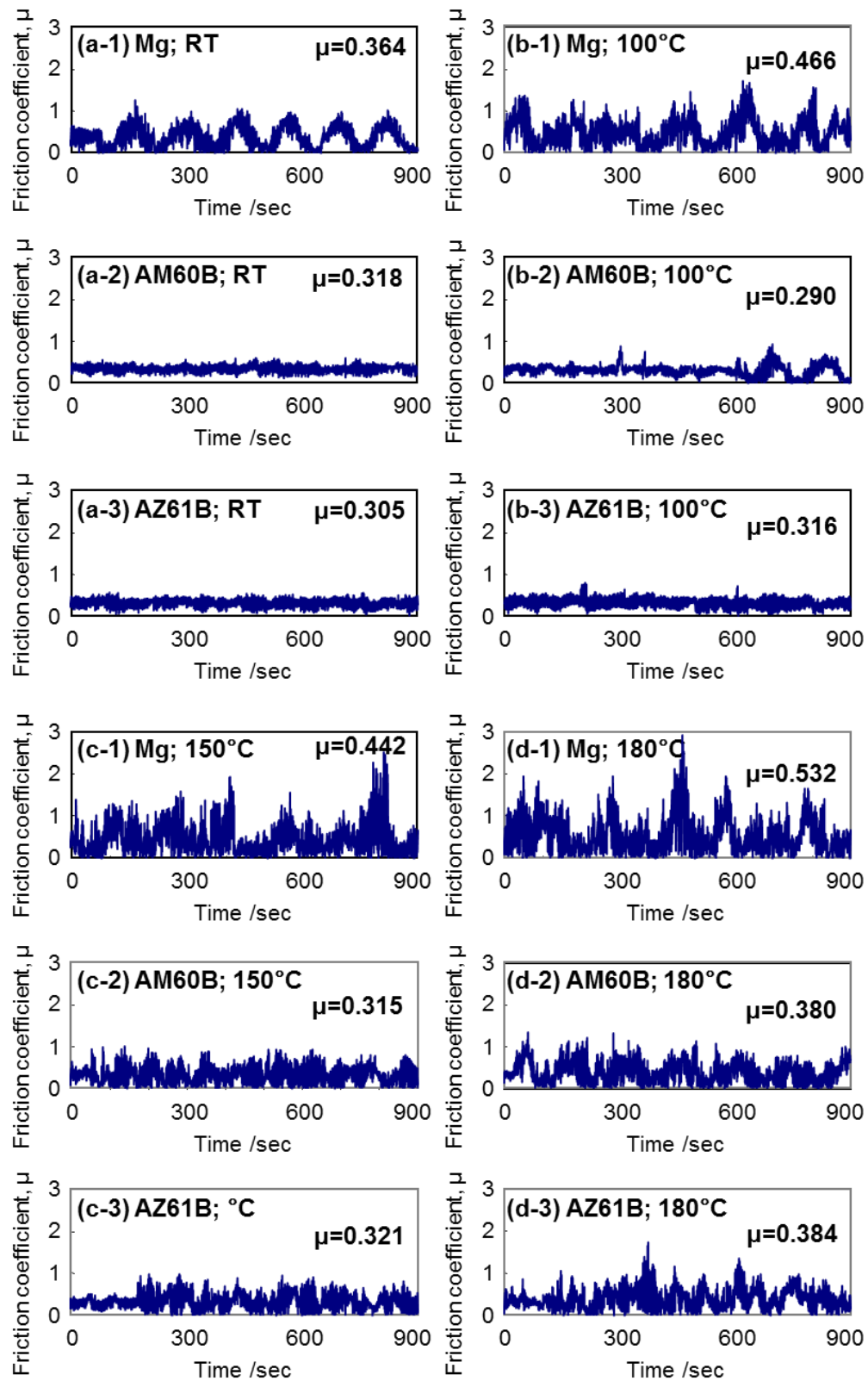
**Table 5-5** Effect of 1wt% Zn solid solution on Vickers micro hardness of Mg alloys at various temperatures by comparison of AM60B and AZ61B alloys.

Temperature, T /°C	RT	100°C	150°C	200°C
Solution hardening [HV]	4.36	4.74	1.72	2.20

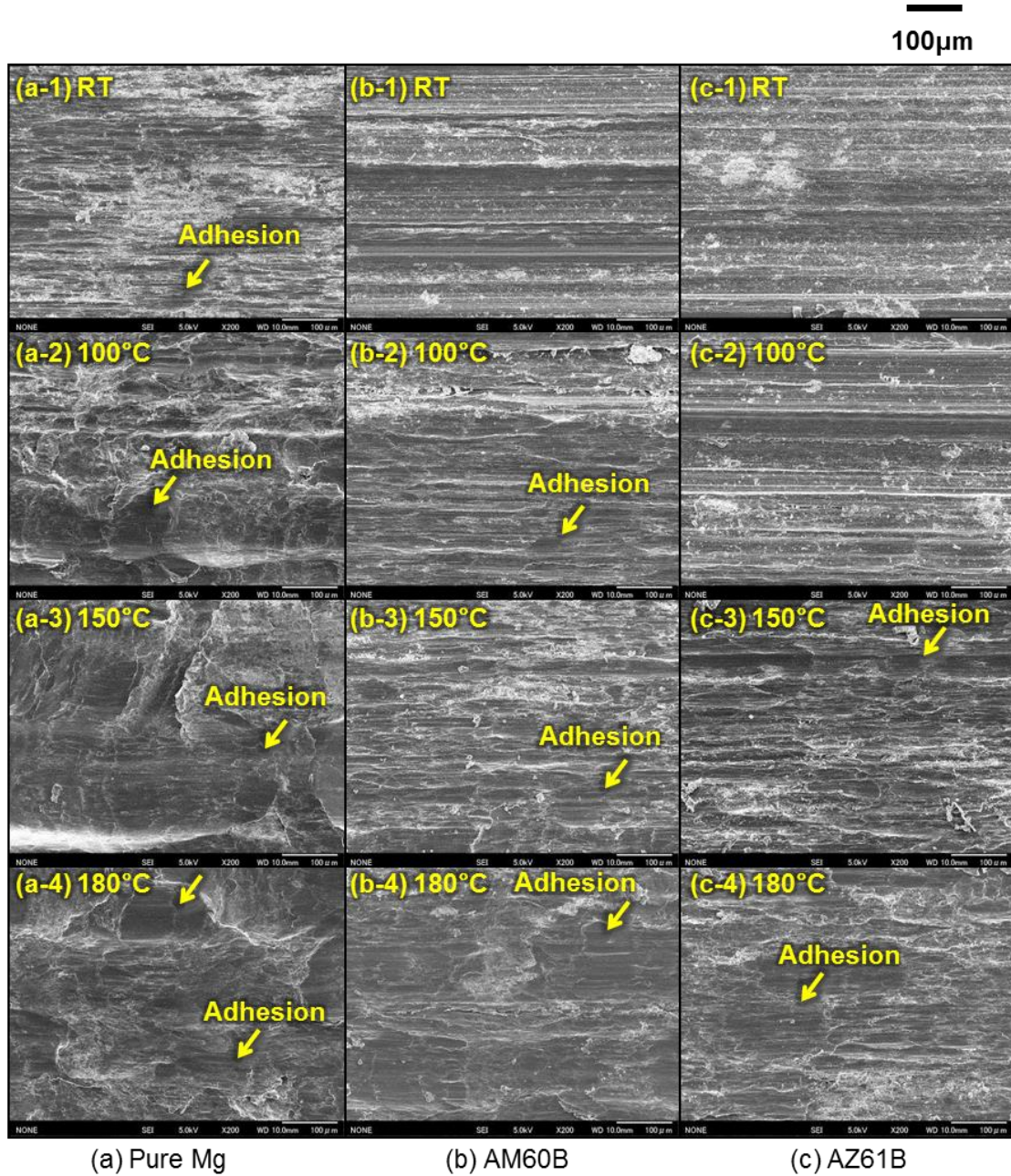


次に、各溶体化処理材に対して、各温度で ball-on-disk 方式の摩擦・摩耗試験を行った。摩擦係数の時間変化を Fig.5-28 に示す。これまでと同様、図中には平均摩擦係数の値を併記した。摩擦係数の変動は材料によって大きく異なり、常温において、AM60B および AZ61B の摩擦係数が低く安定に推移しているのに対して、純 Mg では周期的に変動していることから凝着摩耗の進行が示唆される。純 Mg における摩擦係数の不安定な挙動は試験温度が高くなるにつれて顕著になり、 $150^{\circ}\text{C}$  以上では周期性も確認されず、不安定な状態が持続する。一方、AM60B の摩擦係数は、 $100^{\circ}\text{C}$  において約 600sec の初期摩耗の後に不安定な挙動を示し、アブレシブ摩耗から凝着摩耗が発生し始めたものと考えられる。同試料は  $150^{\circ}\text{C}$  および  $180^{\circ}\text{C}$  においても不安定な摩擦係数の変動を示すが、その変動幅は純 Mg に比べて小さく安定している。一方、AZ61B の摩擦挙動はさらに良好であり、 $100^{\circ}\text{C}$  以下においては低く安定した摩擦係数が得られている。 $150^{\circ}\text{C}$  および  $180^{\circ}\text{C}$  では比較的安定な初期摩耗状態を経た後に不安定挙動へと推移し、その後は AM60B と同等の摩擦挙動を示す。次に、各溶体化処理材の摩耗痕の SEM 観察結果を Fig.5-29 に示す。摩擦挙動と同様、摩耗形態も試料によって大きく異なり、純 Mg では  $100^{\circ}\text{C}$  以上において矢印に示すように明確な凝着摩耗の進行が確認される。常温においては摺動方向に沿った削り傷が存在し、主にアブレシブ摩耗が支配的であるが、一部に凝着している様子も観察される。一方、AM60B は常温では掘り起しによるアブレシブ摩耗が明確に観察され、 $100^{\circ}\text{C}$  ではアブレシブ摩耗と凝着摩耗がともに進行している。AZ61B は常温および  $100^{\circ}\text{C}$  で凝着は確認できず、アブレシブ摩耗による一様な削り傷が認められる。また、 $150^{\circ}\text{C}$  以上では AM60B、AZ61B とともに激しく凝着摩耗が進行する。表面粗さ試験機を用いて測定した、各溶体化処理材の摩耗痕の断面形状を Fig.5-30 に示す。常温においては、純 Mg の摩耗痕が他 2 試料と比較して幅も深さもやや大きいことから、凝着現象の発生によって激しく摩耗したと考えられる。摩耗痕の縁部の盛り上がりもやや大きい傾向にあるが、これは Fig.5-27 に示した硬度の低さに起因して塑性変形抵抗が小さいためである。AM60B と AZ61B の摩耗痕の断面形状は概ね類似している。一方、 $180^{\circ}\text{C}$  では、いずれの試料も摩耗痕の幅や深さは大きくなり、激しく凝着摩耗が進行していることが確認できる。また素地の軟化によって摩耗痕縁部の盛り上がりも大きい。試料間の相違点としては、

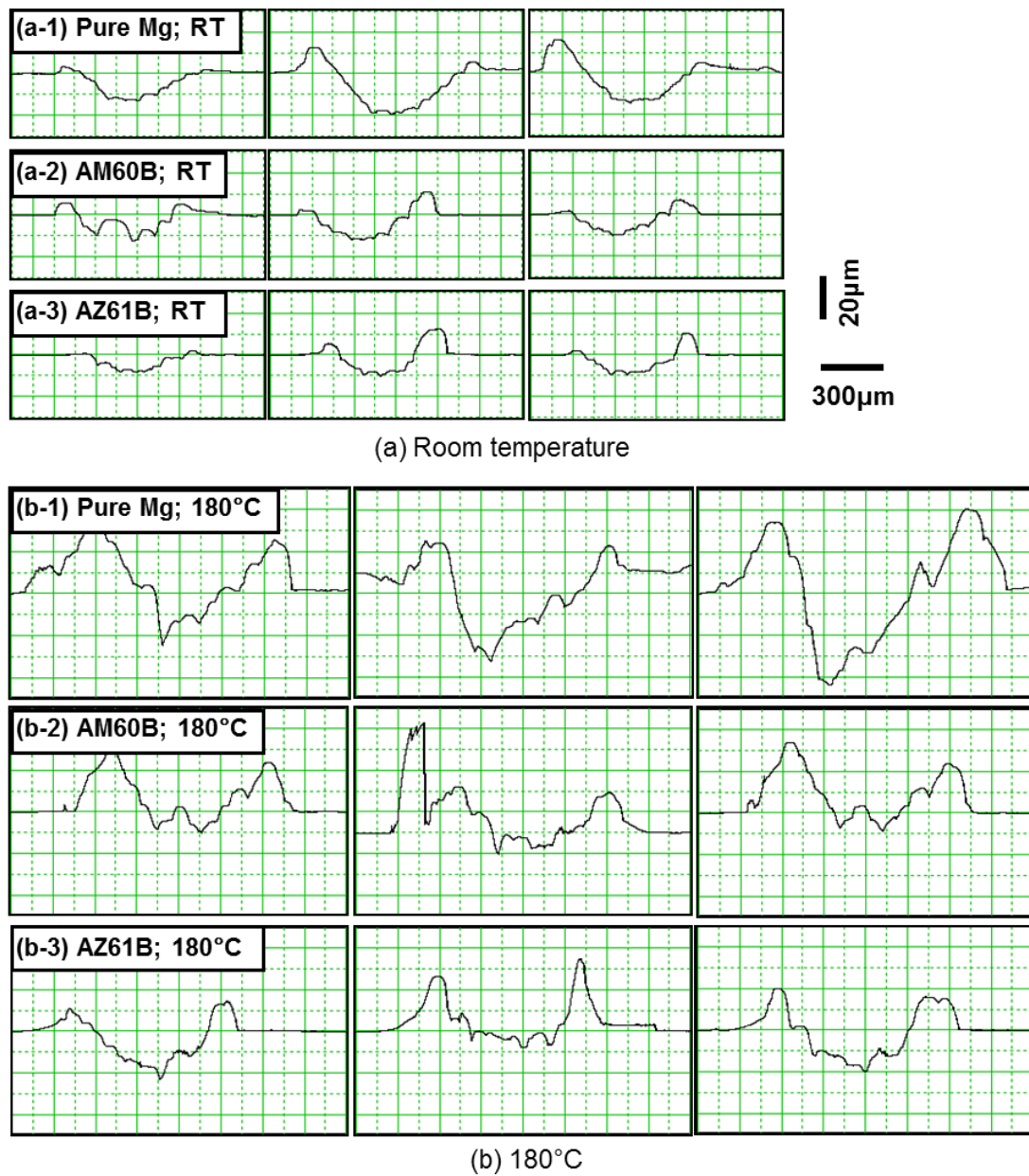
常温と同様に純 Mg の凹凸が最も大きく、耐摩耗性に劣ることがわかる。以上の結果より、純 Mg と比較して AM60B および AZ61B は良好な耐摩耗性を示している。上述した組織学的な観点から考えると、各試料の相違点は主に Al および Zn の固溶量のみであり、その他の因子はほとんど等しい。すなわち、純 Mg と AM60B の比較より、Al の固溶が耐摩耗性の向上に大きく寄与するといえる。Fig.5-30 によると、摩耗痕の深さはいずれの試料でも約  $10\mu\text{m}$  以上であり、酸化被膜を破壊して新生面同士が接触するに十分な塑性変形が確認される。上述したとおり、AM60B は常温から  $200^\circ\text{C}$  までの温度範囲で高硬度を示すが、前節の凝着摩耗の発生および進行に関する議論を踏まえると、新生面同士の接触を伴う摩擦現象においては、材料の硬さよりも 2 固体間の親和性が摩耗形態を決定する。すなわち、Al の固溶によって  $\alpha\text{-Mg}$  素地の格子定数が縮小し、結晶構造がわずかに変化することが、 $\alpha\text{-Mg}$  と SUS304 の親和性を低下させ、凝着の活性化エネルギーが小さくなったことが推測される。また、AM60B と AZ61B を比較すると、Fig.5-29 に見られた摩耗形態から考えて、Zn の固溶も SUS304 との親和性を低下させることで凝着摩耗の発生を抑制する効果、すなわち耐凝着性がわずかに向上すると考えられる。このように原子の固溶によって耐凝着性が改善する事例としては、上述したように松田ら[15]が Ni-W めっき皮膜において報告しているが、その詳細な機構については不明な点も多く、今後の研究が待たれる。



**Fig.5-28** Changes of friction coefficient ( $\mu$ ) of solution treatment specimens in the dry wear test at various temperatures; room temperature (a), 100°C (b), 150°C (c) and 180°C (d).



**Fig.5-29** SEM observation on sliding surface of solution treatment specimens in the dry wear test at various temperatures; pure Mg (a), AM60B (b) and AZ61B (c).



**Fig.5-30** Cross section shape of damaged area of solution treatment specimens in the dry wear test at various temperatures; room temperature (a) and 180°C (b).



### (3) $\text{Al}_2\text{Ca}$ 分散

AMX602 合金の SWAP[25]粉末を準備し、冷間圧粉加工により固化成形したのち、SPS による焼結加工を施すことで、急凝固過程において  $\alpha\text{-Mg}$  の素地中に過飽和に固溶した Al 原子と Ca 原子が  $\text{Al}_2\text{Ca}$  として析出する[26]。続いて、得られた焼結体に対して熱間押出加工を施して押出材を作製した。比較材として AZ31B 合金の組成を有する SWAP 粉末押出材も作製した。各押出材の XRD 結果を Fig.5-31 に示す。AMX602 で  $\text{Al}_2\text{Ca}$  の回折ピークが明確に確認されることを除いて、両押出材に生成相の違いは見られない。いずれの押出材においても  $\text{MgO}$  のピークがわずかに確認されるが、これは SWAP 法において、水アトマイズ法を用いて Mg 合金の溶湯を粉末化する際に、粉末表面に形成される酸化被膜に起因するピークである。Fig.5-32 に示す AMX602 押出材の SEM 観察結果によると、矢印で示した微細な  $\text{Al}_2\text{Ca}$  粒子が均一に析出している様子が観察され、その粒子径は約  $1\mu\text{m}$  あるいはそれ以下である。同一試料を対象に、エッチング処理後の偏光顕微鏡および SEM による組織観察結果を Fig.5-33 に示す。両押出材ともに、一部に粗大な結晶粒が確認されるほかは微細な組織を形成している。SEM 観察結果より測定した  $\alpha\text{-Mg}$  の平均結晶粒径は、AMX602 で  $1.72\mu\text{m}$ 、AZ31B で  $1.64\mu\text{m}$  であり、両者は非常に近い値を示した。

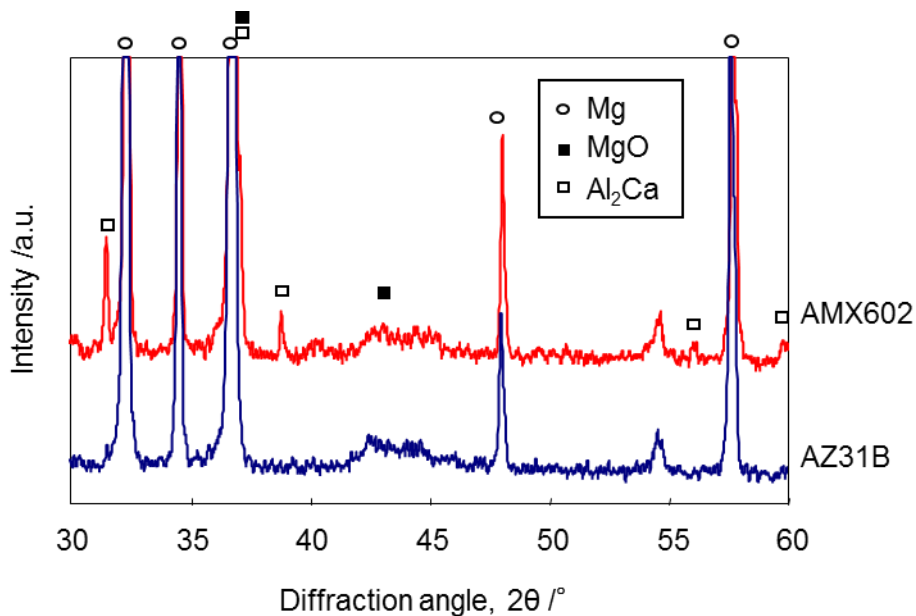
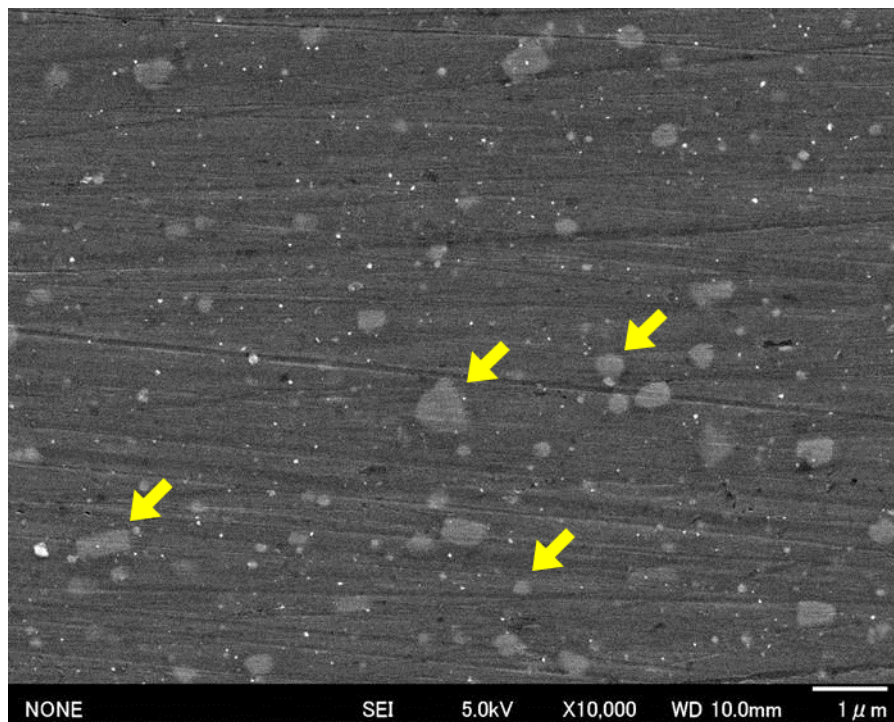
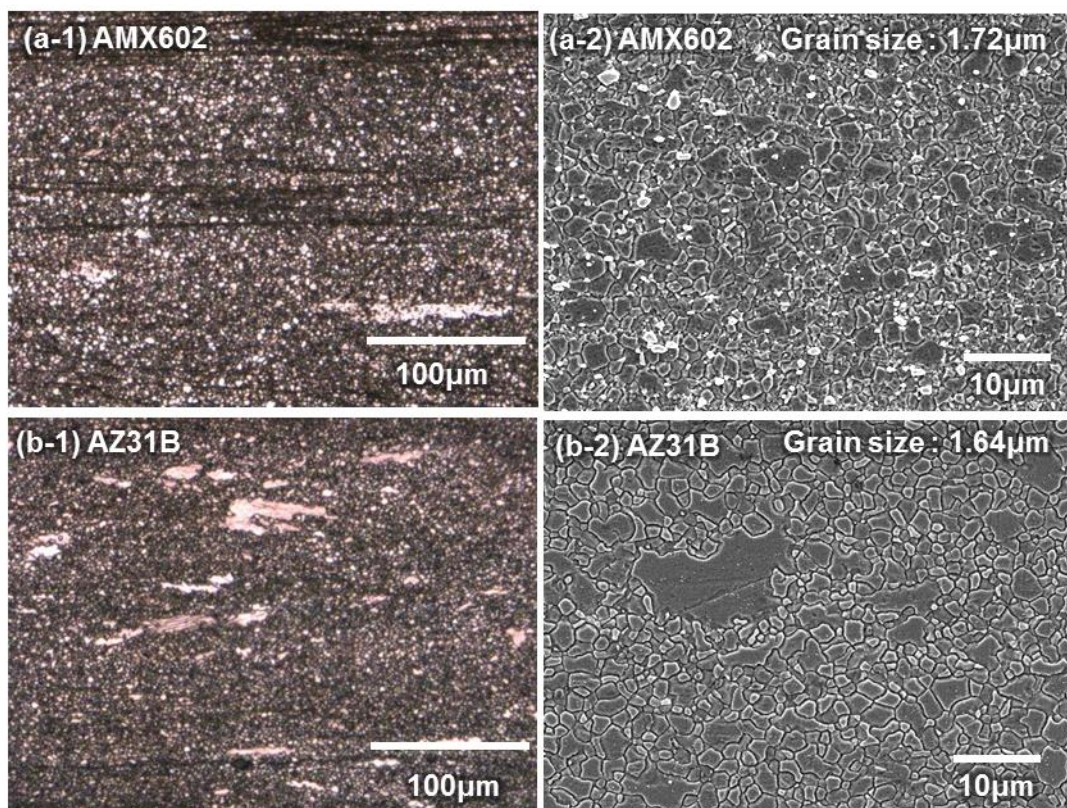


Fig.5-31 XRD patterns of extruded materials by using SWAP powder.



**Fig.5-32** SEM observation on AMX602 extruded material fabricated by using SWAP powder.

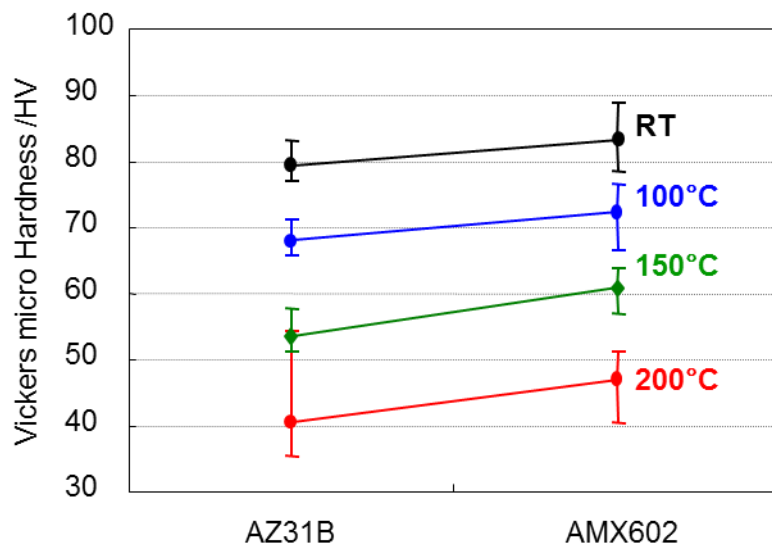


**Fig.5-33** Microstructures of extruded materials fabricated by using SWAP powder; AMX602 (a) and AZ31B (b).



次に、高温硬さ試験により測定した各押出材のビッカース硬さを Fig.5-34 に示す。すべての温度で、AZ31B よりも AMX602 の硬さは高く、その差は高温ほど大きいことから、AMX602 は耐熱性に優れた合金であるといえる。この結果を元に、 $\text{Al}_2\text{Ca}$  の分散による硬さの向上作用を定量評価する。まず、Fig.5-32 に示した SEM 写真に含まれる  $\text{Al}_2\text{Ca}$  粒子の面積比率を測定した結果、3.57%という値を得た。押出材のすべての任意断面が均質であると仮定すると、この値がそのまま体積比率を意味するため、AMX602 押出材中には  $\text{Al}_2\text{Ca}$  は 3.57vol%含まれる。AMX602 押出材の実測密度は  $1.80\text{g/cm}^3$  であり、この値と  $\text{Al}_2\text{Ca}$  の理論密度 ( $2.42\text{g/cm}^3$ ) [27]を用いて、 $\text{Al}_2\text{Ca}$  の体積比率を質量比率に換算すると 4.80wt%となる。これは材料中の 2.04wt%の Ca 原子が  $\text{Al}_2\text{Ca}$  として析出したことを意味する。一方、Table 2-4 によると、AMX602 合金中における Ca の質量比率は 1.72wt%であり、ここで算出した 2.04wt%よりも小さい。この差は、SEM 観察結果から  $\text{Al}_2\text{Ca}$  の体積比率を算出する際の測定誤差によるものと考えられるが、多少の差を含めても合金中に含まれる Ca 原子のほぼすべてが  $\text{Al}_2\text{Ca}$  として析出していると推測される。また、前章において Fig.4-13 に示した Mg-Al-Ca 三元系状態図からも  $\alpha$ -Mg 母相に対する Ca 原子の固溶限が非常に小さいことは明らかである。そこで簡単のため、合金中の全 Ca 量 (1.72wt%) が  $\text{Al}_2\text{Ca}$  として析出したと仮定して再計算すると、AMX602 押出材中には  $\text{Al}_2\text{Ca}$  が 3.00vol%存在し、 $\text{Al}_2\text{Ca}$  に寄与しない 3.64wt%の Al 原子が  $\alpha$ -Mg 母相中に固溶しているものと推定される。一方、AZ31B 押出材については、Table 2-4 に示したようにその Al 組成は 3.05wt%である。また、Fig.5-31 に示した XRD 結果で  $\beta$  相の存在が確認できないことから、ほぼすべての Al 原子が  $\alpha$ -Mg 相中に固溶していると考えられる。よって、両押出材中の Al 固溶量はほぼ等しい。また、上述したように両押出材は平均結晶粒径もほぼ一致しており、これらの要因による硬さ変化への影響は同等であるといえる。ただし、AZ31B は公称組成で Zn を 1%有し、そのすべてが  $\alpha$ -Mg 相中に固溶していると考えられるため、Zn の固溶による硬さ向上は分離して評価する必要がある。以上の考察を踏まえて、Fig.5-34 に示した硬さの差に、Table 5-5 に示した 1%Zn の固溶による強化作用を加えて、 $\text{Al}_2\text{Ca}$  分散による硬さの上昇量を計算した。ここで得られた上昇量は体積比率で 3.00vol%の  $\text{Al}_2\text{Ca}$  による強化作用であるため、この値を 1vol%あたりの強化作

用に換算した結果を Table 5-6 に示す. いずれの温度でも  $\text{Al}_2\text{Ca}$  分散による強化作用は 2.8 ~ 3.0HV/vol%の範囲を推移しており, その効果は試験温度に依らずほぼ一定である. また, この値は上述した MgO 粒子の分散強化作用よりも高く, とりわけ高温での強化作用が顕著に大きいことから,  $\text{Al}_2\text{Ca}$  相は MgO 粒子と比較して材料の高温硬さを向上させる効果に優れた分散粒子である.



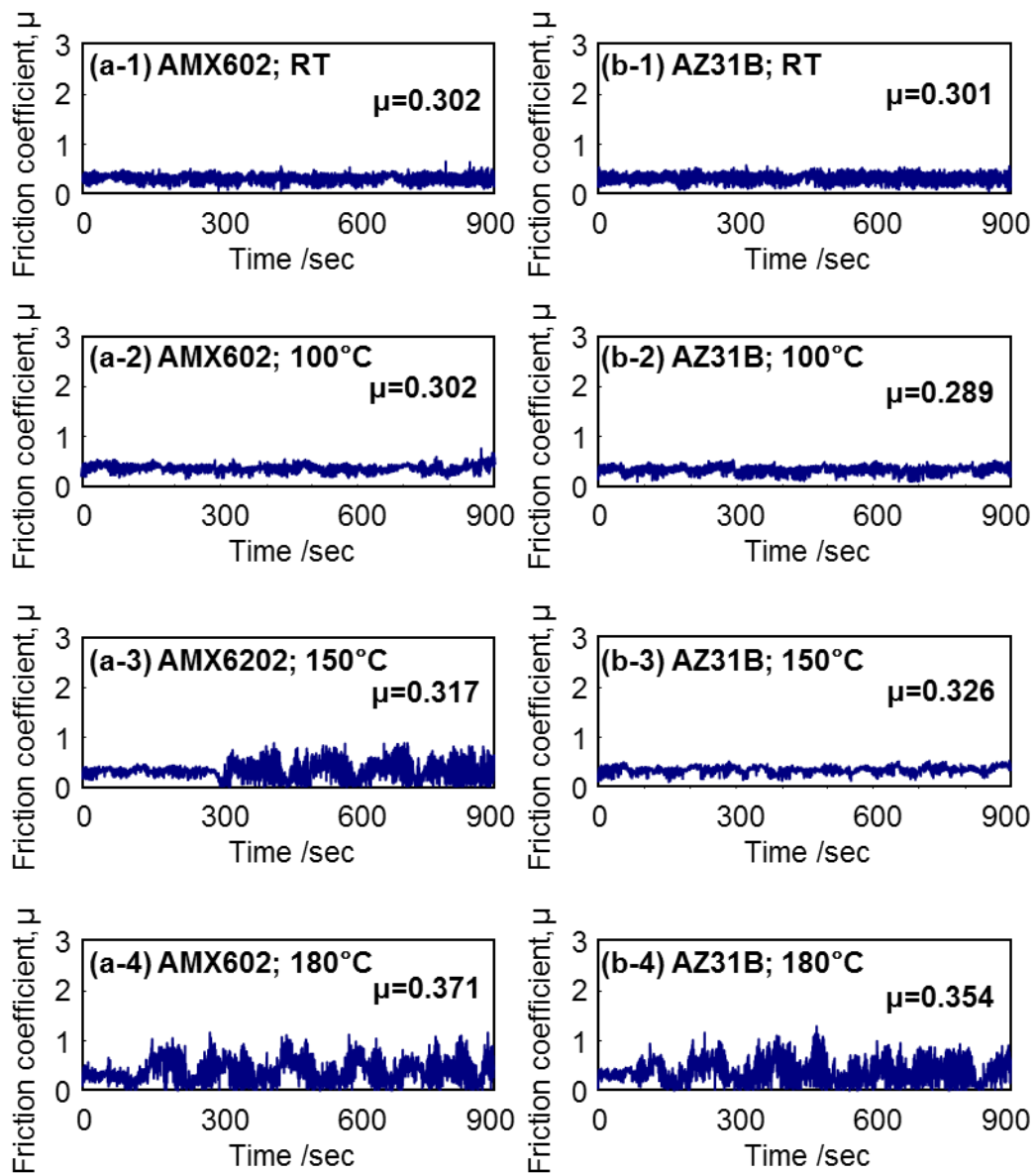
**Fig.5-34** Vickers micro hardness of extruded materials fabricated by using SWAP powder at various temperatures.

**Table 5-6** Effect of  $\text{Al}_2\text{Ca}$  dispersion on Vickers micro hardness of Mg alloys at various temperatures.

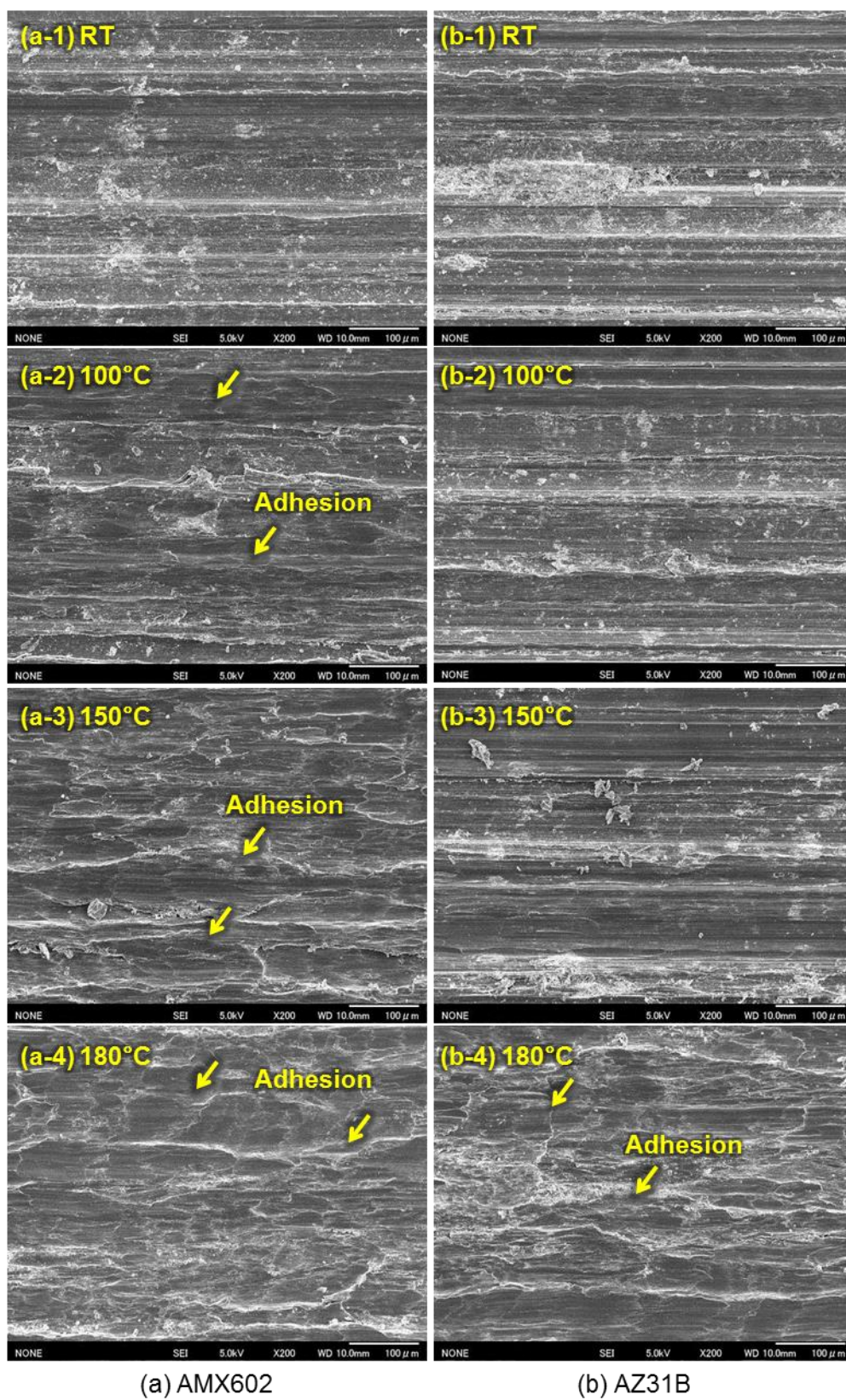
Temperature, T /°C	RT	100°C	150°C	200°C
Dispersion hardening [HV/vol% $\text{Al}_2\text{Ca}$ ]	2.78	3.04	2.94	2.96

次に、両押出材に対して、各温度で ball-on-disk 方式の摩擦・摩耗試験を行った。摩擦係数の時間変化を Fig.5-35 に示す。これまでと同様、図中には平均摩擦係数の値を併記した。AMX602 と AZ31B は類似した摩擦挙動を示し、常温および  $100^\circ\text{C}$  における摩擦係数の変動はいずれも低く安定している。また、 $180^\circ\text{C}$  では短い初期摩耗状態の後に、凝着摩耗によるものと考えられる不安定な変動を示すが、両試料間において大きな差は確認されない。一方、 $150^\circ\text{C}$  では、AZ31B の摩擦係数が小さく安定した変動を示すのに対して、AMX602 は 300sec 程度の初期摩耗状態を経た後に不安定に変動し凝着の発生が示唆される。各押出材の摩耗痕の SEM 観察結果を Fig.5-36 に示す。AZ31B は常温から  $150^\circ\text{C}$  の温度範囲で掘り起こしによるアブレシブ摩耗が進行しているが、 $180^\circ\text{C}$  では矢印に示すように摩耗形態は凝着摩耗に移行し、激しく凝着している様子が観察できる。それに対して、AMX602 は常温では明確なアブレシブ摩耗による摩耗痕が観察できるが、 $100^\circ\text{C}$  以上においてはいずれも凝着が発生しており摩耗形態が大きく異なる。次に、表面粗さ試験機を用いて測定した各押出材の摩耗痕の断面形状を Fig.5-37 に示す。常温において、摩耗痕の幅は AMX602 の方が小さく、摩耗痕縁部の盛り上がりもやや小さい傾向にある。Fig.5-34 に示したように、AZ31B よりも AMX602 は硬いことから、アブレシブ摩耗に対する耐摩耗性が向上したと考えられる。一方、 $180^\circ\text{C}$  においては両押出材ともに凹凸の激しい摩耗痕形状を有しており、明確な違いは確認できない。以上の結果より、アブレシブ摩耗が支配的となる常温においては、素地硬さの高い AMX602 が優れた耐摩耗性を示すのに対して、 $100^\circ\text{C}$  以上では AMX602 は SUS304 ボールとの間に凝着がわずかに発生しやすく、耐摩耗性に劣る。Fig.5-37 によると、両押出材ともに摩耗痕の深さは新生面同士の接触が発生するのに十分であり、これまでにも述べたとおり、凝着が発生するか否かは材料と SUS304 ボールの親和性の寄与するところが大きいと考えられる。AMX602 と AZ31B を組織学的な観点から比較すると、AMX602 は析出粒子として  $\text{Al}_2\text{Ca}$  が分散しているのに対して、AZ31B は 1% の Zn が素地中に固溶している。金属間化合物である  $\text{Al}_2\text{Ca}$  は金属結晶である  $\alpha\text{-Mg}$  と比較して SUS304 との親和性は高くないと推定されるが、その存在は  $\alpha\text{-Mg}$  素地と SUS304 の凝着を妨げるものではないと考えられる。一方、AZ31B に固溶している Zn は、前項で検討したように  $\alpha\text{-Mg}$  素地と

SUS304 ボールの親和性をわずかに低下させて、耐凝着性を向上させる。そのため、 $\alpha$ -Mg 素地と SUS304 の凝着現象のみに着目した場合、AZ31B よりも AMX602 の方がやや凝着しやすいと推測され、それゆえに AMX602 では比較的低温から凝着現象が発生したと考えられる。

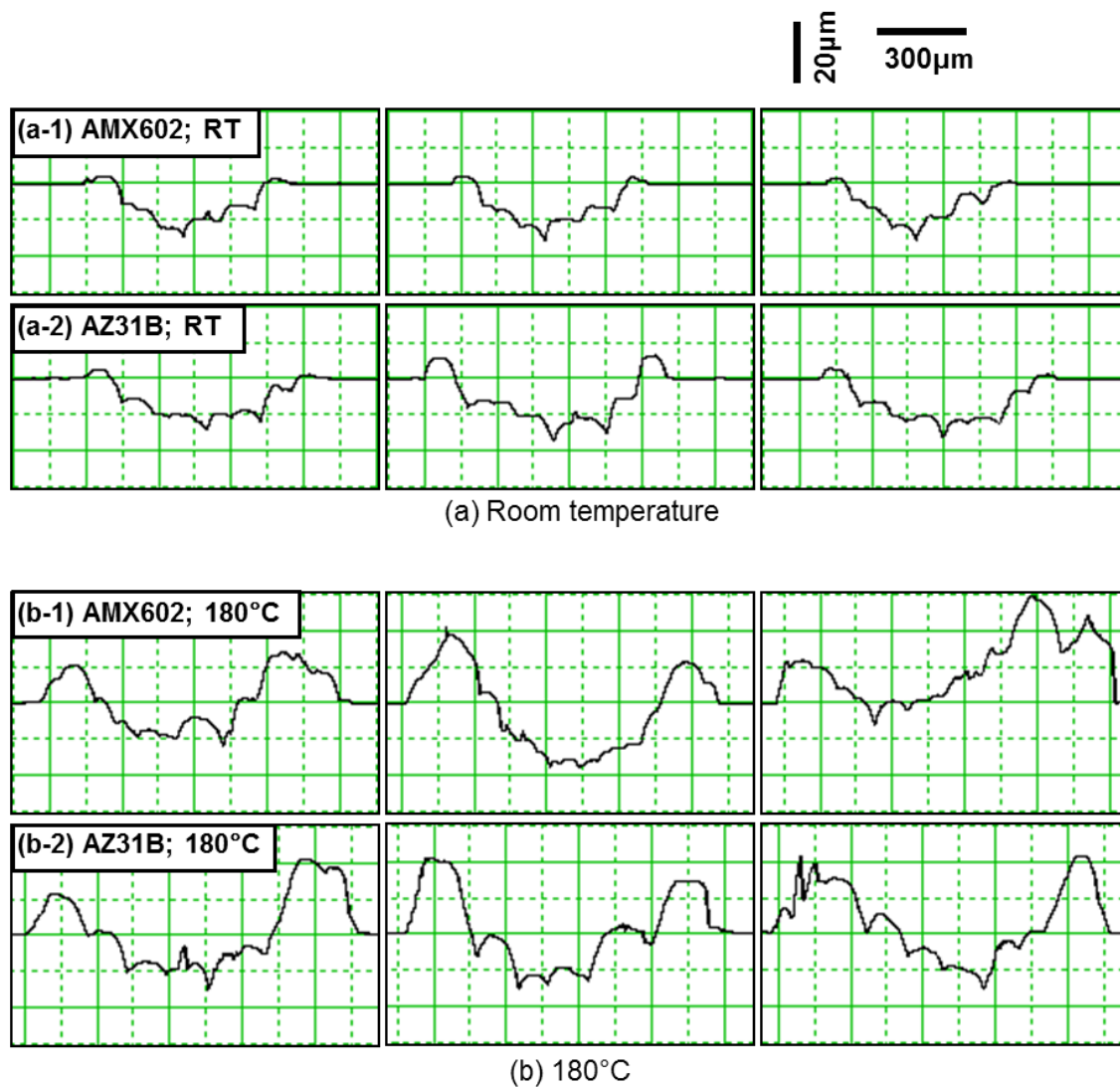


**Fig.5-35** Changes of friction coefficient ( $\mu$ ) of extruded materials fabricated by using SWAP powder in the dry wear test at various temperatures; AMX602 (a) and AZ31B (b).



**Fig.5-36** SEM observation on sliding surface of extruded materials fabricated by using SWAP powder in the dry wear test at various temperatures; AMX602 (a) and AZ31B (b).





**Fig.5-37** Cross section shape of damaged area of extruded materials fabricated by using SWAP powder in the dry wear test at various temperatures; room temperature (a) and 180°C (b).



#### 5.4 Al<sub>2</sub>Ca粒子分散Mg基複合材料の高温特性に関する考察

前節の結果より、各種分散粒子 (CaO, MgO および Al<sub>2</sub>Ca) による分散強化と Al の固溶による強化作用が Mg 合金の高温硬さに与える影響を明らかにした。また、その過程で結晶粒微細化による影響についても考察した。これらの結果を踏まえて、本節では4.2節で作製した CaO/AZ61B 複合押出材の高温硬さへ与える材料諸因子の影響を考察し、総括する。まず、各押出材を構成する強化因子による影響を定量評価する。各種粒子の分散量は、Al<sub>2</sub>Ca の体積比率を SEM 観察結果より測定することで計算する。押出材中に含まれる Al<sub>2</sub>Ca, MgO および CaO の体積比率を  $V_{Al_2Ca}$ ,  $V_{MgO}$  および  $V_{CaO}$  [vol%] とすると、 $V_{MgO}$  および  $V_{CaO}$  は次式で計算される。

$$V_{MgO} = \frac{\rho_{Al_2Ca} M_{MgO}}{\rho_{MgO} M_{Al_2Ca}} V_{Al_2Ca} \quad (4-2)$$

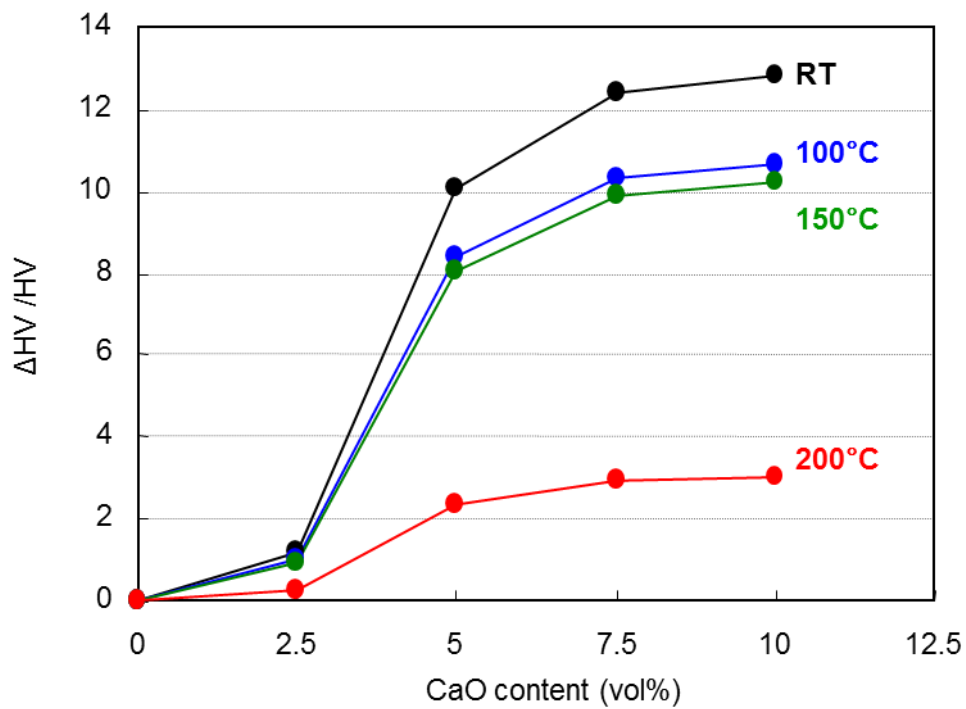
$$V_{CaO} = \frac{\rho_{Ex} w_{CaO} M_{Al_2Ca} - \rho_{Al_2Ca} M_{CaO} V_{Al_2Ca}}{\rho_{CaO} M_{Al_2Ca}} \quad (4-3)$$

ここで  $\rho$  は各化合物の密度 [g/cm<sup>3</sup>]、 $M$  は分子量であり、 $w_{CaO}$  は ECABMA プリカーサ作製時に添加した CaO の初期体積比率 [vol%] を質量比率 [wt%] に換算した値である。 $\rho_{Ex}$  は各押出材の密度 [g/cm<sup>3</sup>] を表す。また、測定した Al<sub>2</sub>Ca 相の体積比率を質量比率に換算することで、Al<sub>2</sub>Ca として析出せずに  $\alpha$ -Mg 母相中に固溶している Al の質量比率を計算することができる。各押出材について、アルキメデス法により測定した密度と、上式を用いて計算した各化合物の体積比率、および母相への Al 固溶量をまとめて Table 5-7 に示す。CaO 添加量の増加にともなって Al<sub>2</sub>Ca および MgO の生成量は増加しているが、密度が小さい Al<sub>2</sub>Ca の方が体積分率は大きい。また、CaO 添加量が多いほど母相中への Al 固溶量は少なく、10.0 vol% CaO ではほぼすべての Al 原子が Al<sub>2</sub>Ca として析出している。7.5 vol% 以下の CaO 添加量では Al 原子の一部は固溶しており、また、未反応の CaO 粒子も存在することから、完全反応は生じていないことがわかる。前章の結果より、ECABMA 加工を用いて CaO 粒子を微細分散させた材料中での Al<sub>2</sub>Ca および MgO の固相合成反応は、CaO 粒子の熱分解に伴う  $\alpha$ -Mg 母相への Ca 原子の供給量に依存するため、CaO 添加量が少ない材料中では反応の進行は遅くなる。そのため、これらの押出材では未反応の Al 原子や CaO 粒子が残留しており、また Al<sub>2</sub>Ca の生成量

も少ないと考えられる。2.5vol% CaOにおける $\text{Al}_2\text{Ca}$ 生成量は5vol%CaOと同等に多いが、これは5.2節で述べたように、SPSによる焼結加工時に液相工程を経由していることが原因である。また、Table 5-7に $V_{\text{total}}$ として示した $\text{Al}_2\text{Ca}$ 、MgOおよびCaOの体積比率の総和によると、分散粒子の全存在量はいずれも初期のCaO添加量よりも多く、10.0vol%CaOではおよそ16vol%の粒子が素地に分散していることがわかる。なお、Fig.5-9のXRD結果によると、0.0vol%CaOは $\beta$ 相を有しており、すべてのAl原子が母相に固溶していないが、SEM観察結果によると $\beta$ 相はごくわずかにしか存在しない。そこで、簡略化するため、ここではすべてのAl原子が過飽和に固溶しているものと仮定する。また、前章の結果より、CaOの熱分解に伴って生じたCa原子も $\alpha$ -Mg母相に固溶するため、理論的にはCa原子による固溶強化作用も考えられる。しかし、前章のFig.4-13などで説明したように、Ca原子の固溶限は非常に小さく、一例として450°Cでの固溶限は0.02at%程度である。そのため、それ以下ではCa原子による固溶強化作用は無視できるものと仮定して考察する。次に、Table 5-1に示したように、各押出材の平均結晶粒径は0.6~2.0 $\mu\text{m}$ の範囲で変化しており、前節のMgO分散強化の項を踏まえると、特に低温領域での結晶粒微細化による材料の硬化量は著しいと考えられる。そこで、前節と同様の方法により、結晶粒微細化による硬さの増加量について、0vol%CaOを基準として算出した結果をFig.5-38に示す。結晶粒微細化による強化作用はCaO添加量が多くなるほど高くなり、5.0vol%以上の押出材においては顕著に高い効果を示す。とりわけ150°C以下では結晶粒微細化による硬さ向上が大きな割合を占めるものと予想される。2.5vol%CaOについては0.0vol%CaOと同等の結晶粒径であるため、その効果は小さい。

**Table 5-7** Various parameters of AZ61B + CaO extruded materials.

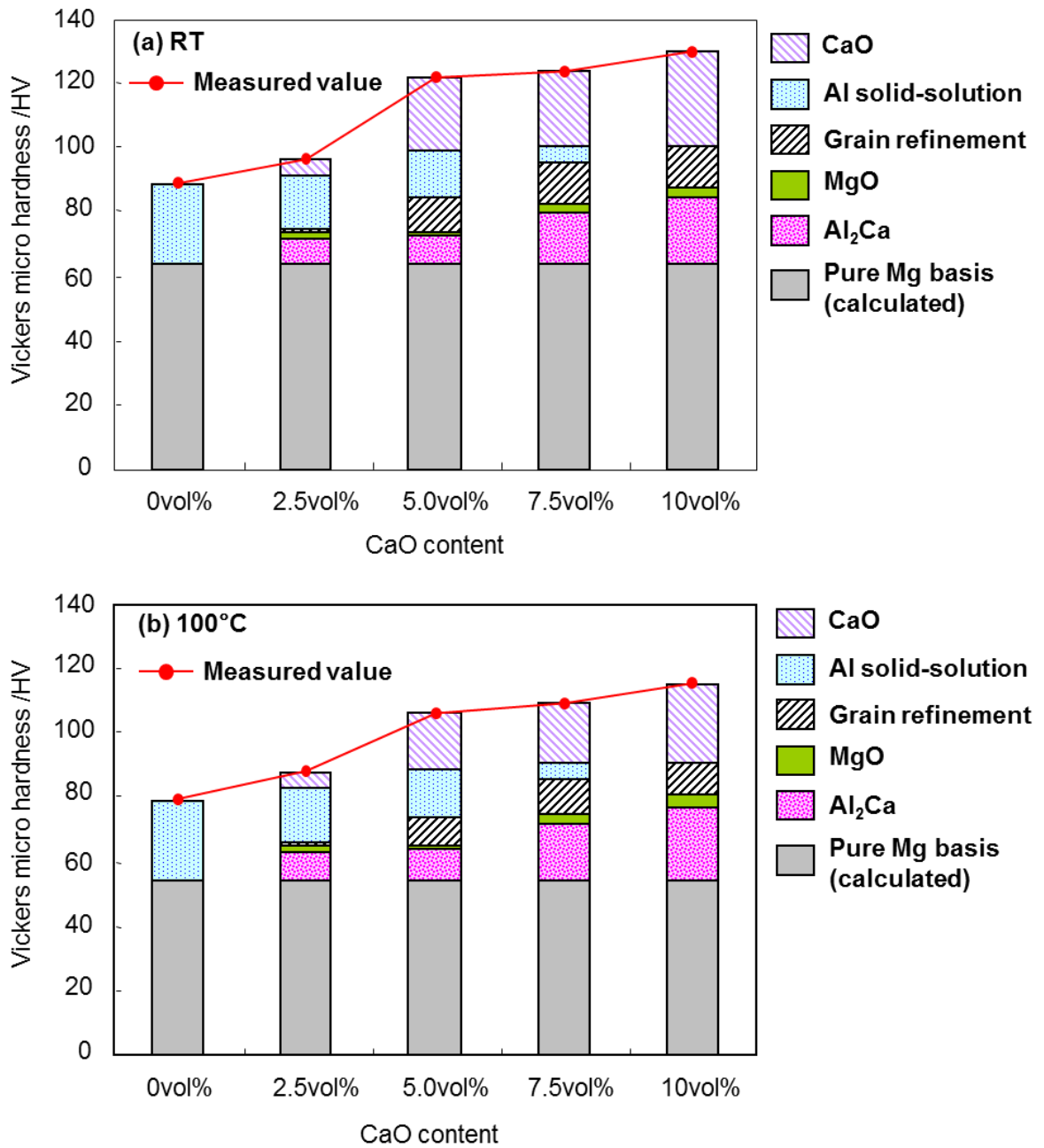
Material	$\rho_{\text{Ex}}$	$V_{\text{Al}_2\text{Ca}}$	$V_{\text{MgO}}$	$V_{\text{CaO}}$	$V_{\text{total}}$	solute Al
	[g/cm <sup>3</sup> ]	[vol%]	[vol%]	[vol%]	[vol%]	[wt%]
0.0vol%CaO	1.81	0	0	0	0	6.41
2.5vol%CaO	1.84	3.11	0.89	1.01	5.00	3.78
5.0vol%CaO	1.88	3.31	0.94	3.37	7.63	3.41
7.5vol%CaO	1.92	6.00	1.71	4.76	12.48	1.24
10vol%CaO	1.96	7.52	2.14	6.77	16.43	-0.02



**Fig.5-38** Effect of grain size refinement on Vickers micro hardness of AZ61B + CaO extruded materials at various temperatures.

以上の考察を元に、各因子が押出材の硬さ増加量に占める割合を算出した結果を Fig.5-39にまとめて示す。MgOおよび $\text{Al}_2\text{Ca}$ 粒子による分散強化作用は、Fig.5-21および Table 5-6に示した単位vol%あたりの上昇量にTable 5-7の体積比率を乗じて算出した。また、Alの固溶による強化作用は、Table 5-4に示した単位wt%あたりの上昇量と押出材中のAlの固溶量の積より計算した。なお、Alの固溶量は、基準材となる0vol%CaOが最も多いため、その他の押出材に及ぼす効果は負の値となる。そこで、0vol%CaOの硬さから、公称組成で6%のAlの固溶による硬さ上昇量を減算したものを基準とし、すべての効果を加算により算出した。この基準値はZnが1wt%固溶したMg押出材の硬さの指標になるものと考えられ、以下においてはこの値をMg素地の基準硬さと呼称する。また、これまでに考察した材料因子以外に、未反応のCaO粒子による分散強化も材料に影響しているものと考えられるが、この因子に関しては、Fig.5-1に示した硬さの実測値から他の強化因子による上昇量を減算した差としてFig.5-39に示した。常温における硬さの上昇は、CaO添加量が少ない場合、Al原子の固溶による効果の占める割合(比率)が大きい、CaO添加量が多くなると、Alとの反応により生成した $\text{Al}_2\text{Ca}$ の分散強化と結晶粒微細化が主たる要因となり、併せて未反応のCaO粒子の分散強化による効果も大きい。この傾向は100°Cおよび150°Cにおいても同様であるが、試験温度が上昇するにつれて結晶粒微細化による効果は低下する。また、Mg素地の基準硬さも温度とともに低下し、150°C以上では急激に軟化することによって押出材の硬さの半分もしくはそれ以上を各強化因子が担うことになる。一般に、既存のMg合金の高温強度は150°C付近で大きく低下することが知られており[12]、純Mgにおいても常温から150°Cにかけて引張強さが半分以下に低下することが報告されている[28]。そのため、150°C以上における急激な軟化現象は妥当な結果といえる。200°Cでは材料の強化機構は大きく変化し、結晶粒微細化による寄与はほとんど得られない。これは前述の通り、金属多結晶体の変形機構として、高温では粒界すべりの寄与が大きくなるためであると考えられる[8]。一方、 $\text{Al}_2\text{Ca}$ の分散強化作用は常温から200°Cまで高い効果を維持しており、200°Cでは10.0vol%CaOの硬さの30%以上を付与している。高温でも高い安定性を有する $\text{Al}_2\text{Ca}$ はMg合金の耐熱性を向上させることが知られており、Mg-Al合金に対してCaを2~5wt%添加した鑄造材において、 $\text{Al}_2\text{Ca}$

が粒界を被覆するように晶出することで200°Cまでのクリープ特性が改善されることが報告されている[6,8]. これを踏まえて,  $\text{Al}_2\text{Ca}$ 粒子の分散は高温硬さ向上の主たる要因であると考えられる. 次に, MgO粒子による寄与に関しては低温ほど大きい, いずれの温度およびいずれの押出材においてもわずかである. これはFig.5-21に示したMgO分散による強化作用の低さと, 押出材中に存在する体積比率の低さによるものである. また, 前節で考察したとおり, Mg合金の積層欠陥エネルギーを低下させるAlの固溶による強化も高温硬さの向上には有効であり, CaO添加量が5.0vol%以下の押出材においては高い強化作用を示す. 一方, CaO粒子も常温から200°Cまで高い強化作用を示す優れた分散粒子である. そこで, CaO粒子の分散強化作用を定量的に評価するため, Table 5-7で算出したCaOの体積比率と, Fig.5-39に示したCaO分散強化による硬さの上昇量の関係をFig.5-40に示す. いずれの温度でもCaOの体積比率が増加するにつれて硬さの上昇量は大きくなり, その値は常温から200°Cまでほぼ同一であることから, CaO粒子の分散強化は温度によらず有効といえる. 最小二乗法近似を用いて, CaO1vol%あたりの硬さ上昇量を算出すると, 常温で4.1HV/vol%, 100°Cで3.4 HV/ vol%, 150°Cで3.7 HV/vol%, 200°Cで3.9 HV/vol%となり, すべての温度で3~4HV/vol%程度の高い値を示す. これまで考察した $\text{Al}_2\text{Ca}$ 粒子の分散強化やAlの固溶による強化と比べても, 同等以上の優れた強化作用を有するといえる. また, CaO体積比率と硬さの上昇量の間に良い線形性が確認できることから, ここまで行ってきた考察と各因子の強化作用の計算結果が妥当なものであることがわかる.



**Fig.5-39** Hardening factor consideration of AZ61B + CaO extruded materials; room temperature (a) and 100°C (b).



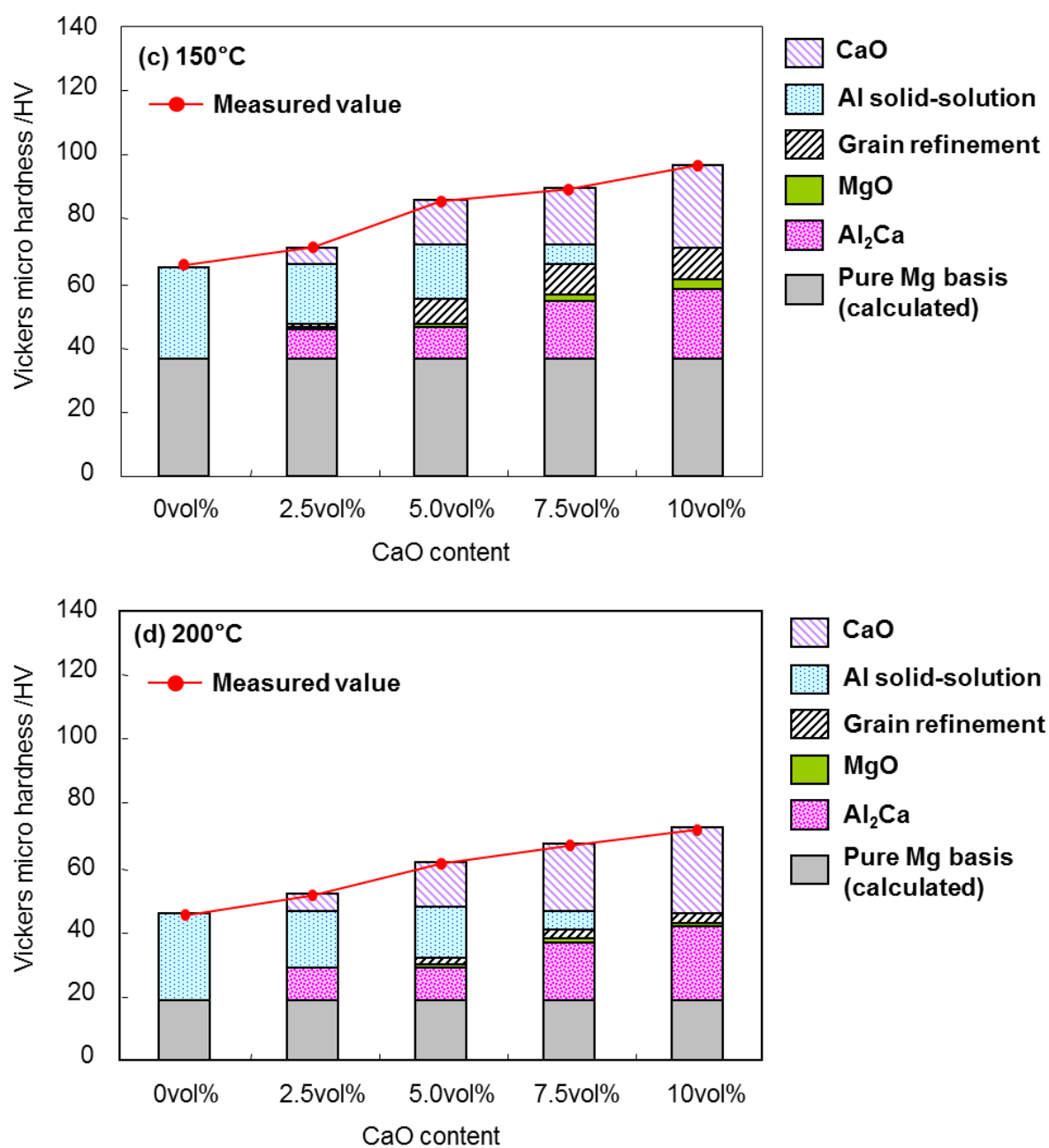
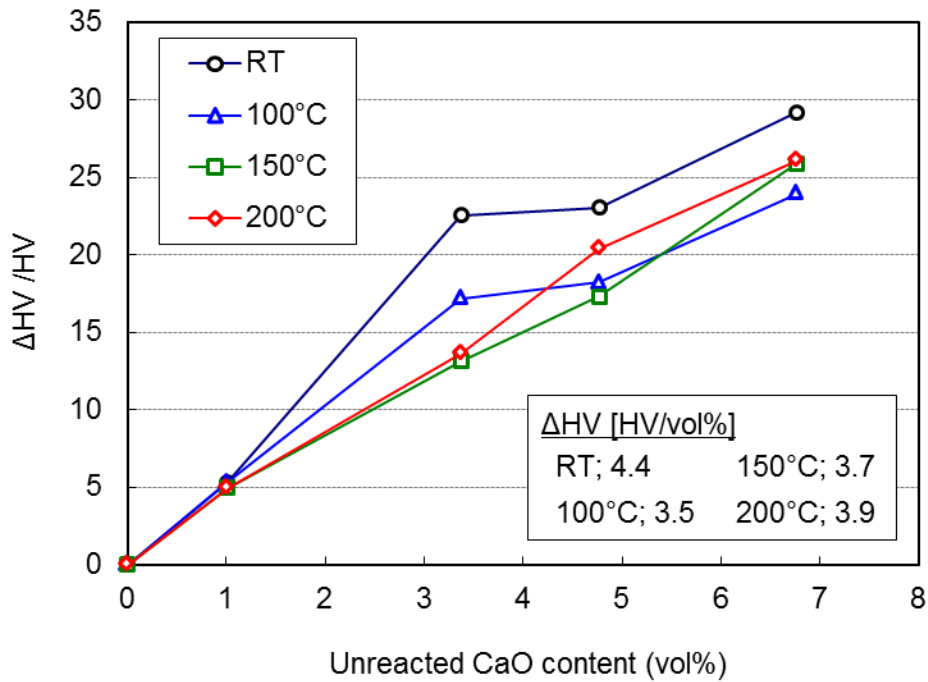


Fig.5-39 Continued. 150°C (c) and 200°C (d).



**Fig.5-40** Effect of CaO dispersoid content on Vickers micro hardness of AZ61B + CaO extruded materials at various temperatures.

最後に、以上の考察における誤差因子について検討する。上述したように、これまでの考察では0.0vol%CaO押出材(AZ61B押出材)が $\beta$ 相を含まず、Al原子がすべて素地中に固溶しているものと仮定して検証を行った。 $\beta$ 相は熱的に不安定な化合物であり、高温で軟化して粒界すべりを促進するため、高温強度を低下させることが知られている[29]。そのため、0.0vol%CaO押出材においても $\beta$ 相が高温特性の低下を誘発する可能性がある。その場合、Fig.5-39においてCaO粒子の分散強化作用がわずかに低下することを意味するが、実際の組織観察結果より、0.0vol%CaO押出材中の $\beta$ 相含有量はわずかであるため、その寄与も大きくないと考えられる。次に、5.3節のMgO分散の項で検討したように、添加粒子の量が多いほど粒子近傍の素地に転位が蓄積されて押出材は加工硬化するため、低温における硬さにはその寄与が含まれる。Fig.5-21において破線で示した線形近似によると、そのy切片は常温で8.9HV、100°Cで4.1HVであり、この値が加工硬化の寄与と考えられる。Table 5-1およ

びTable 5-2の比較によると, CaO/AZ61B複合押出材の結晶粒径はMgO/AZ61Bと同等以上に微細化されているため, 加工硬化も同程度に寄与するものと想定できる。したがって, SPS加工時に液相工程を経由した2.5vol%CaO添加材を除いて, CaO分散による硬さの上昇量はFig.5-40に示した値よりも常温で最大10HV程度, 100°Cでも最大5HV程度小さくなることが考えられる。仮に, CaO添加量が5.0vol%以上の押出材の加工硬化度が常温で10HV, 100°Cで5HVであると仮定すると, CaO粒子1vol%あたりの硬さの上昇量は常温および100°Cでともに2.6HV/vol%程度まで低下する。しかしながら, その値は依然として高く, Table 5-6に示した $\text{Al}_2\text{Ca}$ 粒子による強化作用と同程度である。また, 高温におけるCaO粒子の分散強化作用に変化はなく, 高い効果を示す。次に, 本研究では複合則を用いて各粒子の分散強化作用を算出し, MgOよりも $\text{Al}_2\text{Ca}$ やCaOの強化作用が大きいことを明らかにした。しかし, 実際には体積比率が同じであっても分散粒子と $\alpha$ -Mg素地の界面整合性, および各粒子の分布形態によってその強化作用は影響を受けることが予想される。まず, 5.3節で検証したMgOの分散強化作用については, MgO粒子とAZ61B母合金粉末をECABMA加工によって機械的に混合して評価試料を作製している。そのため, MgO粒子と $\alpha$ -Mg素地は機械的に接触しているに過ぎない。これに対して $\text{Al}_2\text{Ca}$ の分散強化作用の検証では, AMX602合金の急冷凝固粉末を用いて $\text{Al}_2\text{Ca}$ を粒子状に固相合成させているため, 粒子と素地の界面整合性は非常に良好であると推測される。CaO粒子についてはMgOと同様にECABMA加工による機械的な混合方法を採用しているが, 4.2節のFig.4-14に示したように, CaOの熱分解過程でCaO粒子と $\alpha$ -Mg素地の間にはMgO被膜が形成されることで, その界面整合性は改善していることが予想される。こうした評価試料における粒子と素地の界面整合性の差異によって, CaOおよび $\text{Al}_2\text{Ca}$ と比較して, MgOの粒子分散強化作用は小さく見積もられていると考えられる。実際には, CaO/AZ61B複合押出材中では, Fig.4-14に示したように, MgOもCaOの熱分解に伴う固相合成によって生成するためその界面整合性は良好であると考えられ, その強化作用はFig.5-39に示した寄与量よりも大きいことが予想される。また, その分布形態は単独の粒子として存在するのではなく, CaO粒子を覆う被膜として存在するため, 本来であればMgOとCaOを一体の粒子とみなしてその分散強化作用を考察することが適当であるが, 複

雑な解析を要する。本研究では、以上の点を考慮した上で、最も簡単なモデルとして体積比率をもって整理する複合則を採用して解析を行った。その結果、上述したとおり、Fig.5-40の結果においてCaOの体積比率とCaO分散強化による硬さの上昇量の間には概ね比例関係が認められることから、以上の因子を考慮しても複合則による解析には一定の妥当性が認められると考えられる。

次に、Fig.5-4～Fig.5-7 に示した CaO/AZ61B 複合押出材の高温摩耗特性へ与える材料諸因子の影響についても同様に考察する。5.2 節にて説明したように、常温では CaO 添加量が少ない CaO/AZ61B 複合押出材においてはアブレシブ摩耗が支配的であるのに対し、CaO 添加量が増大すると摩耗形態は凝着摩耗に移行した。試験温度が上昇するにつれて CaO 添加量が少ない押出材でも摩耗形態は凝着摩耗へと移行するが、CaO 添加量が多いほどより低温から凝着摩耗が支配的となり、摩擦係数も大きく不安定な挙動を示した。この結果より、CaO 添加量の増大は凝着摩耗を誘発することが示唆された。上述したとおり、二物体間の凝着挙動は材料に固有である凝着の活性化エネルギーを用いて説明できることが報告されており[14]、凝着の発生は相手材である SUS304 ボールと CaO/AZ61B 複合押出材の親和性によって決まると考えられる。Table 5-7 に示したように、CaO 添加量が増大するほど押出材中における MgO、 $\text{Al}_2\text{Ca}$  および CaO 粒子の体積比率は多くなる反面、 $\text{Al}_2\text{Ca}$  の析出によって  $\alpha\text{-Mg}$  母相中の Al 固溶量が減少する。一般に、酸化被膜に覆われた金属表面同士を乾燥状態で接触させた際の静止摩擦係数は 0.5 程度の値を示すことが知られており[13]、これは金属の種類に依らないことより、酸化物は金属と凝着しにくいといえる。そのため、MgO や CaO 粒子の分散が凝着を促進することは考えがたい。実際、5.3 節で報告した MgO/AZ61B 複合押出材の高温摩耗特性の評価結果によると、MgO 粒子の分散は凝着摩耗の発生および進行にほとんど寄与しないことが明らかである。また、金属間化合物である  $\text{Al}_2\text{Ca}$  と SUS304 の親和性も、金属結晶である  $\alpha\text{-Mg}$  と比較して高くないと推測され、5.3 節において  $\text{Al}_2\text{Ca}$  粒子が分散する AMX602 合金に比べて AZ31B 合金において凝着現象が抑制された原因は、AZ31B 合金素地中への Zn 固溶の影響と考えられる。一方、同じく 5.3 節の溶体化処理材の比較より、Al 元素の固溶によって  $\alpha\text{-Mg}$  と SUS304 の親和性は低下し、

凝着が発生しにくいことが確認された。すなわち、CaO/AZ61B 複合押出材の凝着摩耗挙動には  $\alpha$ -Mg 素地への Al 固容量が主として影響し、各分散粒子による寄与は小さいものと考えられる。Table 5-7 に示した  $\alpha$ -Mg 素地への Al 固容量と、5.2 節で説明した各押出材の摩耗特性を比較すると、Al の固容量が約 1wt%以下である 10.0vol%CaO および 7.5vol%CaO の耐摩耗性が最も低く、常温においても SUS304 ボールとの凝着領域が確認できる。これは 5.3 節で示した純 Mg 溶体化処理材の摩耗挙動に類似しており、Al の固溶が凝着の抑制に寄与していることを裏付ける結果である。次いで 5.0vol%CaO および 2.5vol%CaO の Al 固容量が約 3wt%と低い。その摩耗形態は常温ではアブレシブ摩耗を示すが、100°C 以上においては一部に凝着現象による摩耗痕が観察でき、SUS304 との凝着性はさほど高くない。一方、ほぼすべての Al 成分が素地中に固溶する 0.0vol%CaO に関しては、150°C 以上において一部に凝着が確認されるものの、100°C 以下ではアブレシブ摩耗が支配的となるため、他の押出材に比べて耐摩耗性に優れるといえる。しかしながら、Fig.5-4 に示したように 180°C における摩擦係数の変動を見ると、CaO 添加量が多いほど安定な初期摩耗状態が明確に確認できる。これは Fig.5-1 より、CaO 添加量が多いほど高温硬さが高いために、素地の塑性変形によって表面酸化被膜が破壊されるのに時間を要したためと考えられる。Fig.5-7 によると、同温度でも CaO 添加量が多いほど摩耗痕の深さは大きいため、初期摩耗終了後に激しく凝着摩耗が進行しており、高温でも耐摩耗性に優れるとはいえない。以上の結果より、 $\alpha$ -Mg 素地への Al 固容量が CaO/AZ61B 複合押出材の摩耗形態を支配しており、Al 固容量が多いほど良好な摩耗特性を示すことが明らかとなった。この結果は CaO 粒子の添加は高温摩耗特性の改善に対して効果的ではないことを意味する。

最後に、本章で明らかとなった結果を踏まえて、CaO粒子の添加による、更に高性能な耐熱性材料の設計方針について提案する。これまで繰り返し述べてきたように、Mg合金の高温硬さの向上には $\alpha$ -Mg母相へのAlの固溶による強化と、 $\text{Al}_2\text{Ca}$ およびCaO粒子の分散強化が有効である。しかしながら、 $\text{Al}_2\text{Ca}$ 相の析出はAl固容量の低下を意味するため、これらの効果はトレードオフの関係にあり、双方の効果を十分に得られる押出材は得られなかった。また、一般に脆性な金属間化合物や酸化物を多く含む複合材料は延性に乏しく、実用面において

課題や制限が生じる。Fig.5-8の圧縮試験結果に示したように、本研究で作製したCaO/AZ61B複合押出材においても、例えば、CaO粒子を10.0vol%添加した場合、 $\text{Al}_2\text{Ca}$ およびCaO粒子を大量に含むために押出材の延性は著しく低下した。そこで、延性を確保しつつ優れた耐熱強度を得る方法として、 $\text{Al}_2\text{Ca}$ やCaOの分散強化と同時にAl元素の固溶によって $\alpha$ -Mg素地を強化することが有効であると考えられる。例えば、母合金としてAl元素を多く含むAZ91Dなどを採用することで、一定量のAl成分が $\alpha$ -Mg素地中に固溶した状態を維持しつつ、 $\text{Al}_2\text{Ca}$ 相やCaO粒子の分散効果が得られると考える。また、耐摩耗性の向上を考えた場合にも、 $\alpha$ -Mg素地中への一定量のAl成分の固溶は有効であると推測され、今後はこうした観点に基づいて実験的な検証を行う必要がある。



## 5.5 結言

本章では、ECABMA加工を用いて作製したCaO/AZ61B複合押出材について、その組織構造解析を行うとともに、常温から約200°Cの範囲における高温硬さと高温摩耗特性を調査した。その際、 $\text{Al}_2\text{Ca}$ 、MgO、CaOといった種々の粒子による分散強化、Al原子の固溶による強化、結晶粒微細化強化のそれぞれの材料強化因子を分離して個々に評価した結果に基づき、CaO/AZ61B複合押出材の強化機構を検討した。以下に得られた知見を示す。

- (1) ECABMA加工によりCaO粒子を添加したCaO/AZ61B複合押出材では、CaO粒子が熱分解することにより固相合成過程で $\text{Al}_2\text{Ca}$ 微粒子が均一に分散した組織を形成した。また、未反応のCaO粒子や $\text{Al}_2\text{Ca}$ とともに生成した微細なMgO粒子も均一に分散した。CaO添加量の増加に伴って各粒子の分散量は増大し、他方、 $\alpha$ -Mg素地中へのAl元素の固溶量は低下した。 $\alpha$ -Mg素地の結晶粒は、CaO粒子の添加とECABMA加工の併用が押出加工時における $\alpha$ -Mgの動的再結晶を促進することにより顕著に微細化し、CaO添加量が5.0vol%以上ではサブミクロンオーダーの微細組織を形成した。
- (2) CaO/AZ61B複合押出材の高温特性を調査した結果、その硬さは常温から200°Cの範囲で大きく向上し、CaO粒子を含まないAZ61B押出材の200°Cにおける硬さが45.4HVであるのに対して、10.0vol%添加したCaO/AZ61B複合押出材は72.1HVとなり、前者と比較して約60%向上した。一方、180°Cまでの摩擦・摩耗特性は、CaO添加量が多くなるほど相手材であるSUS304ボールとの間で凝着の発生が顕著になり、アブレシブ摩耗と凝着摩耗を伴うことで、CaO粒子添加による耐摩耗性の向上は確認できなかった。
- (3) MgO分散、 $\text{Al}_2\text{Ca}$ 分散およびAlの固溶による強化作用を分離して個々に高温特性を評価した結果、 $\text{Al}_2\text{Ca}$ 分散およびAlの固溶は常温から200°Cまでの広い温度域で素地硬さを向上させる効果が高く、耐熱性向上に有効であることを確認した。MgO分散も主に常温での硬さの向上に寄与するが、その効果は $\text{Al}_2\text{Ca}$ 粒子ほど顕著ではないことを確認した。また、MgOもしくはCaO粒子の添加とECABMA加工の併用によ

り結晶粒がサブミクロンにまで微細化することで、常温硬さは著しく増大した。一方、耐摩耗性については、 $\alpha$ -Mg素地へのAlの固溶が、素地とSUS304との凝着を抑制することで、耐摩耗性を向上させる効果があることを確認した。

- (4) CaO/AZ61B複合押出材の高温硬さに及ぼす各強化因子を定量的に考察した結果、CaO添加量が少ない押出材においてはAl原子の固溶による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 $\text{Al}_2\text{Ca}$ 粒子とCaO粒子の分散強化作用が200°Cまでの高温硬さの向上に大きく寄与した。また、結晶粒微細化は低温において高い強化作用を示すが、200°Cでは変形機構に粒界すべりの寄与が大きくなるため、硬さ増加に対する効果は十分ではないことを確認した。一方、摩擦・摩耗特性については、CaO添加量の増大が $\text{Al}_2\text{Ca}$ 生成による $\alpha$ -Mg素地中のへのAl成分の固溶量の減少に寄与するため、素地とSUS304との凝着を促進することが耐摩耗性が向上しない要因であることを明らかにした。それゆえに、例えば、母合金としてAl元素を多く含むAZ91D合金などを採用することで、一定量のAl原子が $\alpha$ -Mg素地中に固溶した状態において $\text{Al}_2\text{Ca}$ やCaO粒子の分散効果を発現させることが、高温摩耗特性の改善に対して有効であると考えられる。

### 参考文献

- [1] Jinghuai Zhang, Peng Yu, Ke. Liu, Daqing Fang, Dingxiang Tang, Jian Meng: Effect of substituting cerium-rich mischmetal with lanthanum on microstructure and mechanical properties of die-cast Mg–Al–RE alloys, *Materials and Design*, 30 (2009) 2372–2378.
- [2] Kaveh Meshinchi Asl, Alireza Tari, Farzad Khomamizadeh: The effect of different content of Al, RE and Si element on the microstructure, mechanical and creep properties of Mg–Al alloys, *Materials and Design*, 30 (2009) 2372–2378.
- [3] Tomasz Rzychoń, Andrzej Kielbus, Jan Cwajna, Jarosław Mizera: Microstructural stability and creep properties of die casting Mg–4Al–4RE magnesium alloy, *Materials Characterization*, 60 (2009) 1107-1113.
- [4] Ifeanyi A. Anyanwu, Yasuhiro Gokan, Atsuya Suzuki, Shigeharu Kamado, Yo Kojima, Suguru Takeda, Taketoshi Ishida: Effect of substituting cerium-rich mischmetal with lanthanum on high temperature properties of die-cast Mg–Zn–Al–Ca–RE alloys, *Materials Science and Engineering A*, 380 (2004) 93–99.
- [5] Ifeanyi A. Anyanwu, Yasuhiro Gokan, Shuuhei Nozawa, Atsuya Suzuki, Shigeharu Kamado, Yo Kojima, Suguru Takeda, Taketoshi Ishida: Development of New Die-castable Mg–Zn–Al–Ca–RE Alloys for High Temperature Applications, *Materials Transactions*, 44, 4 (2003) 562-570.
- [6] D. Amberger, P. Eisenlohr, M. Göken: Microstructural evolution during creep of Ca-containing AZ91, *Materials Science and Engineering A*, 510-511 (2009) 398-402.
- [7] Yusuke Nakaura, Akira Watanabe, Koichi Ohori: Effects of Ca, Sr Additions on Properties of Mg-Al Based Alloys, *Materials Transactions*, 47, 4 (2006) 1031-1039.
- [8] 小島陽: 高性能マグネシウム合金の新展開, *軽金属*, 58 (2008) 526-548.
- [9] S.W. Xu, N. Matsumoto, K. Yamamoto, S. Kamado, T. Honma, Y. Kojima: High temperature tensile properties of as-cast Mg–Al–Ca alloys, *Materials Science and*

Engineering A, 509 (2009) 105-110.

[10] 高木節雄, 津崎兼彰: 材料組織学, (株)朝倉書店(2000).

[11] 日本鉄鋼協会編: 第3版 鉄鋼便覧 基礎, 丸善 (1981).

[12] M. M. Avedesian, H. Baker: Magnesium and Magnesium Alloys, Materials Park, OH, ASM International, USA (1999) 177-193.

[13] 橋本巨: 基礎から学ぶトライボロジー, 森北出版(株) (2006).

[14] 萱場孝雄, 加藤康司: 金属の凝着の研究, 日本機械学会論文集, 37, 301 (1971) 1755-1760.

[15] 松田喜樹, 野口裕臣: 電気 Ni-W 合金めっきによる耐磨耗性皮膜の形成, 愛知県産業技術研究所研究報告, 2 (2003) 40-43.

[16] 本間智之, 鎌土重晴: 集合組織制御による高機能材料の創製 (4) マグネシウム合金, 塑性と加工, 54, 625 (2013) 127-131.

[17] E.O. Hall: The Deformation and Ageing of Mild Steel: III Discussion of Results, Proceedings of the Physical Society Section B, 64 (1951) 747-753.

[18] N.J. Petch: The Cleavage Strength of Polycrystals, The Journal of the Iron and Steel Institute, 174 (1953) 25-28.

[19] M. R. Barnett, Z. Keshavarz, A. G. Beer, D. Atwell: Influence of grain size on the compressive deformation of wrought Mg-3Al-1Zn, Acta Materialia, 52 (2004) 5093-5103.

[20] 小島陽, 鎌土重晴: マグネシウム合金の材料特性と開発動向, 自動車技術, 56, 10 (2002) 21-27.

[21] 今井久志, 近藤勝義: 反復塑性加工法を施した急冷凝固Mg 合金粗粉末の押出材の組織と力学特性, 日本金属学会2010 年春期(第146 回)大会, 260, 筑波.

[22] 日本材料学会編: 機械材料学, (株)大洋堂 (2006).

[23] 平修二編: 理論・設計 金属材料の高温強度, (株)養賢堂発行 (1968) 31-52.

[24] 上杉徳照, 東健司: 第一原理シミュレーションによる添加元素の最適化設計, 軽金属,

54 (2004) 82-89.

[25] M. Kawakami, K. Kondoh, H. Imai, I. Otsuka, H. Izaki: Characteristics of hot extruded A7075 aluminum alloy made of rapidly solidified powder via SWAP, Smart Processing Technology, 2 (2008) 251-254.

[26] Katsuyoshi Kondoh, EL-Sayed Ayman Hamada, Hisashi Imai, Junko Umeda, Tyrone Jones: Microstructures and mechanical responses of powder metallurgy non-combustive magnesium extruded alloy by rapid solidification process in mass production, Materials & Design, 31 (2010) 1540-1546.

[27] International Centre for Diffraction Data: X線回折装置 (株島津製作所製 島津X線回折装置XRD-6100型) 付属ソフトウェア DDView2004より参照.

[28] N. Ono, R. Nowak, S. Miura: Effect of deformation temperature on Hall–Petch relationship registered for polycrystalline magnesium, Materials Letters, 58 (2003) 39-43.

[29] Z. Yang, J.P. Li, J.X. Zhang, G.W. Lorimer, J. Robson: Review on research and development of magnesium alloys, Acta Metallurgica Sinica (English letters), 21, 5 (2008) 313-328.





## 第6章 総括

本研究では、安価で耐熱性に優れたマグネシウム(Mg)合金の開発を目指して、結晶粒界への微細粒子の分散によるピンニング効果の発現によって高温強度を向上させるべく、硬質な $\text{Al}_2\text{Ca}$ 金属間化合物が微細な粒子状かつ均一に分散したMg基複合材料の創製およびその特性評価を目的とした。金属材料中に金属間化合物を粒子状に分散するには、固相温度域での化合物合成が有効な手段であることを踏まえ、粉末冶金法を用いてMg合金AZ61Bに対して安価で入手が容易な酸化カルシウム( $\text{CaO}$ )粒子を添加し、その熱分解を利用して固相合成により $\text{Al}_2\text{Ca}$ 粒子を析出させることを試みた。さらに、析出する $\text{Al}_2\text{Ca}$ 粒子の微細化および均一分散を実現するためには、素材中に $\text{CaO}$ 粒子を均一に分散させることが必要である点に着目し、メカニカルアロイングの一種であるECABMA法によりAZ61B合金チップと $\text{CaO}$ 粒子を混合して複合材料プリカーサを作製した。得られた複合材料プリカーサに対し、熱処理もしくは熱間固化成形を施すことで $\text{CaO}$ 粒子の固相熱分解を促し、目的とする微細な $\text{Al}_2\text{Ca}$ 粒子が均一に分散したMg基複合材料の創製を実現した。 $\text{CaO}$ は金属酸化物の中で最も熱力学的に安定な酸化物であり、MgやAlにも還元されないことから、通常Mg合金中において還元されることは考えにくく、 $\text{CaO}$ の還元分解を前提としたMg合金への添加に関する既往研究報告はほとんど存在しない。しかしながら、本研究では、Mg-Al合金中において $\text{CaO}$ 粒子が熱分解することを実験的に明らかにするとともに、反応前後の標準自由エネルギー変化を計算することで、 $\text{CaO}$ の熱分解を伴う $\text{Al}_2\text{Ca}$ 合成反応が熱力学的に進行しうることを実証した。また、異なる添加量の $\text{CaO}$ 粒子を含有するプリカーサに対して種々の条件での熱処理を施すことで $\text{Al}_2\text{Ca}$ 合成の反応挙動を解析するとともに、その結果を $\alpha$ -Mg母相の結晶構造(面間隔)の変化に着目して整理することで $\alpha$ -Mg母相中におけるAl原子およびCa原子の状態を可視化し、固相合成反応の進行機構を明らかにした。さらに、上記の反応機構

に基づいて作製した CaO/AZ61B 熱間固化成形材の高温硬さと高温摩耗特性の評価を行った。その際、熱間固化成形材の強化因子と考えられる  $\text{Al}_2\text{Ca}$ 、 $\text{MgO}$  および  $\text{CaO}$  粒子による分散強化、 $\text{Al}$  原子の固溶による強化、結晶粒微細化強化のそれぞれの材料因子が  $\text{Mg}$  合金の高温特性に及ぼす強化作用を個別に調査することで、CaO/AZ61B 熱間固化成形材の高强度化機構について検討および考察を行った。以下に、各章にて得られた結論を総括する。

第 1 章では、本研究の背景として、 $\text{Mg}$  合金を取り巻く現状を概観し、自動車をはじめとする輸送機器部材への一層の普及に向けた課題を整理するとともに、その軽量化には  $\text{Mg}$  合金のパワートレイン系部材へのさらなる適用が効果的であることに触れ、その実現のためには  $\text{Mg}$  合金の高温強度、高温摩耗特性をはじめとする耐熱性向上が強く要求されることを確認した。また、 $\text{Mg-Al}$  合金の耐熱性を改善する手法として、① $\text{Al}$  元素と親和性の高い合金元素を添加することで熱的に不安定な  $\beta$  相の生成を防ぐ、②高温における粒界すべりを抑制するため、結晶粒界に微細な二次粒子を導入してピンニング効果を得る、③転位を引き寄せやすく、母相内での拡散速度の遅い安定な析出物や溶質原子を微細に分散させる、といった材料設計指針が有効であることを述べた。これに対し、既往研究では  $\text{La}$ 、 $\text{Ce}$  などの  $\text{RE}$  元素の添加の有効性が確認されていることを報告する一方で、材料コストの高騰という問題点を指摘し、近年では安価な金属  $\text{Ca}$  の添加により硬質な  $\text{Al}_2\text{Ca}$  等の金属間化合物を強化第二相として利用する方法が注目されていることを紹介した。他方、溶製法による金属  $\text{Ca}$  の添加は、耐クリープ性を改善するものの、金属間化合物が粒界を被覆するように晶出することに起因して粒界破壊を誘発する可能性に触れ、上記の材料設計指針②と③を鑑みて、微細な金属間化合物粒子の均一分散強化手法が望ましいことを説明した。こうした技術背景を踏まえ、本研究では  $\text{Mg}$  合金 AZ61B への添加粒子として安価な  $\text{CaO}$  に着目し、その固相熱分解により微細な  $\text{Al}_2\text{Ca}$  粒子を均一に合成・分散させる新しい材料創製方法を提案した。他方、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  $\text{Mg}$  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、本研究の目的が Mg 合金 AZ61B 中における CaO 粒子の熱分解反応を伴う微細な  $\text{Al}_2\text{Ca}$  粒子が均一に分散する Mg 基複合材料の作製とその反応メカニズムの解明、および、その高温特性の評価にあることを論じた。

第 2 章では、粉末冶金法を利用して Mg 合金に CaO 粒子を分散させた複合材料プリカーサの作製方法と、高温における CaO 粒子の熱分解挙動の調査方法を述べた後に、プリカーサの押出固化法とその特性評価方法について論じた。また、得られた複合押出材の高温特性に寄与する強化因子を分離して個々に評価する方法について記述した。

第 3 章では、本研究が提案する材料創製方法に基づき、CaO 粒子の熱分解を利用した  $\text{Al}_2\text{Ca}$  金属間化合物粒子の固相合成の可能性とその反応挙動について実験的に検証するとともに、金属酸化物の中で最も安定である CaO の熱分解反応を熱力学的に考察した。まず、粉末冶金法を用いて AZ61B 合金チップに CaO 粒子を添加した複合材料に熱処理を施した結果、CaO 粒子は熱分解され、 $\text{Al}_2\text{Ca}$  金属間化合物が生成することを明らかにした。その際、ECABMA 法を適用して CaO 粒子を素材中に微細に分散させることで、固相合成によって析出する  $\text{Al}_2\text{Ca}$  相が微細粒子として均一に分散することを見出し、本研究が提案する材料創製方法の有効性を実証した。次に、CaO 添加量が 2.5～10.0vol% のプリカーサに対して種々の熱処理を施すことで、すべてのプリカーサにおいて CaO 粒子が熱分解し、 $\text{Al}_2\text{Ca}$  が粒子状に析出することを確認した。他方、CaO 添加量が多いほど  $\text{Al}_2\text{Ca}$  の生成は顕著となる一方で、添加量が 2.5vol% の場合には 500°C 以下の固相反応ではその生成が確認されないなど、その反応性は CaO 添加量によって異なることを確認した。その結果、CaO 添加量および熱処理温度の適正化により、 $\text{Al}_2\text{Ca}$  粒子の析出量を制御できる可能性が示唆された。次に、熱力学的な知見より反応の標準自由エネルギー変化を計算した結果、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、 $\text{Al}_2\text{Ca}$  と MgO

を生成することを確認した。反応初期段階では、 $\alpha$ -Mg 固溶体の自由エネルギーのうち主にエンタルピー項、エントロピー項の減少によって系の標準自由エネルギー変化が負となる結果、CaO の熱分解が進行し、そこで生じた Ca 原子は  $\alpha$ -Mg 母相に固溶した。一方、固溶限を超える Ca 原子が  $\alpha$ -Mg 母相に供給されると、熱力学的に非常に安定な  $\text{Al}_2\text{Ca}$  が生成することにより反応の標準自由エネルギー変化は負となり、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、AZ61B合金中におけるCaO粒子の熱分解を伴うAl-Ca系金属間化合物の固相合成機構を明らかにすることを目的として、中間生成物の同定を含む素反応解析と、そこで得られた結果に基づく $\alpha$ -Mg母相への元素固溶量解析による反応進行過程の可視化、熱処理の進行に伴う安定な生成相の評価までを一貫して実施した。まず、熱処理初期段階における素反応解析の結果、CaO粒子の熱分解によって生じたCa原子は $\alpha$ -Mg母相に固溶し、結晶粒界に沿って優先的に拡散することを実験的に明らかにした。これに伴いAl元素とCa元素の高い親和性ゆえに、 $\alpha$ -Mg母相中に存在する固溶Al原子とCa原子の間には引きつけ合う力が働くことで、Al原子も $\alpha$ -Mg結晶粒界近傍に濃化した。その結果、CaO添加量が10.0vol%のプリカーサでは棒状の $(\text{Mg},\text{Al})_2\text{Ca}$ が中間生成物として析出し、熱処理時間の増大に伴って $\alpha$ -Mg母相中に固溶しているAl原子が $(\text{Mg},\text{Al})_2\text{Ca}$ のMg原子と置換されることにより、 $(\text{Mg},\text{Al})_2\text{Ca}$ は安定な $\text{Al}_2\text{Ca}$ 粒子へと相変態することを見出した。次に、CaO添加量の異なる種々のプリカーサに対して、 $\alpha$ -Mg母相の結晶構造(面間隔)の変化と熱処理条件の関係を解析した結果、Al-Ca系金属間化合物の固相合成反応の進行は、CaO粒子の熱分解による $\alpha$ -Mg母相へのCa原子の供給量によって説明できることを明らかにした。CaO添加量、熱処理温度および熱処理時間の増大に伴ってCaO粒子の熱分解が進行し、 $\alpha$ -Mg母相へ供給されるCa原子が増大することで、Al-Ca系金属間化合物の固相合成が促進した。その結果、CaO添加量が5.0vol%以上では比較的低温、短時間でも $\text{Al}_2\text{Ca}$ が生成する一方で、2.5vol%

の場合には化合物合成に十分なCa原子が $\alpha$ -Mg母相に供給されるためには高温で長時間の熱処理が必要であることを見出した。その際、CaO粒子の熱分解が進行することで、Ca原子の固容量の増大とAl-Ca系化合物合成に伴うAl原子の固容量の減少により、 $\alpha$ -Mg母相の面間隔は大きくなることを確認した。また、熱処理過程でCaO粒子表面にMgO被膜が形成されることに起因して、CaO粒子の熱分解は熱処理初期段階に大きく進行する一方で、MgO皮膜形成以降の熱分解速度は非常に遅いことを明らかにした。それゆえに、 $\text{Al}_2\text{Ca}$ の固相合成に要する熱処理時間はCaO添加量に反比例することなく、CaO添加量が2.5vol%などの少ないプリカーサにおいては非常に長時間の熱処理を要することを確認した。他方、CaO粒子の熱分解反応の進行に伴い母合金のCa組成が高くなることに起因して、熱処理時間の増加とともに安定して生成する化合物相が変化することを明らかにした。固溶限を超えるCa原子が $\alpha$ -Mg母相に供給されると、まず $\text{Al}_2\text{Ca}$ が生成する一方で、さらにCaO粒子の熱分解が進行すると、10.0vol%CaO添加材では $\text{Al}_2\text{Ca}$ は $(\text{Mg},\text{Al})_2\text{Ca}$ に相変態すること、また、2.5vol%CaO添加材ではそのCa含有量の低さに起因して長時間の熱処理後にも $\text{Al}_2\text{Ca}$ が安定して生成することを確認した。

第5章では、ECABMA法を用いて作製したCaO/AZ61B複合押出材について、その組織構造解析を行うとともに、常温から約200°Cの範囲における高温硬さと高温摩耗特性を調査した。また、組織学的観点に基づいて、押出材の高温特性に及ぼす材料強化因子を分離して個々に評価し、その結果を踏まえてCaO/AZ61B複合押出材における強化機構を検討した。組織構造解析の結果、CaO/AZ61B複合押出材では、CaO粒子が熱分解することにより固相合成過程で $\text{Al}_2\text{Ca}$ 微粒子およびMgO粒子が均一に分散した組織を形成した。CaO添加量の増加に伴って各粒子の分散量は増大し、他方、 $\alpha$ -Mg素地中へのAl原子の固容量は低下した。 $\alpha$ -Mgの結晶粒は、CaO粒子の添加とECABMA加工の併用が押出加工時における $\alpha$ -Mgの動的再結晶を促進することにより顕著に微細化し、CaO添加量が5.0vol%以上では

サブミクロンオーダーの微細組織を形成した。次に、CaO/AZ61B 複合押出材の高温硬さを調査した結果、その硬さは常温から 200°C の範囲で大きく向上した。CaO 添加量が 10.0vol%の複合押出材の 200°C における硬さは 72.1HV となり、CaO 粒子を含まない AZ61B 押出材の 45.4HV と比較して約 60%向上した。高温硬さに寄与する材料因子を解析した結果、CaO 添加量が少ない押出材においては Al 原子の固溶による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  $\text{Al}_2\text{Ca}$  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・摩耗特性を調査した結果、CaO 添加量が多くなるほど相手材である SUS304 ボールとの間で凝着の発生が顕著になり、アブレシブ摩耗と凝着摩耗を伴うため、CaO 粒子添加による耐摩耗性の向上は確認できなかった。これは、CaO 添加量の増加に伴う  $\text{Al}_2\text{Ca}$  析出量の増大が  $\alpha\text{-Mg}$  素地中の固溶 Al 原子の減少に寄与する結果、素地と SUS304 との凝着を促進することに起因することを明らかにした。その結果に基づき、例えば母合金として Al 元素を多く含む AZ91D 合金などを採用することで、一定量の Al 成分が  $\alpha\text{-Mg}$  素地中に固溶した状態を維持しつつ、 $\text{Al}_2\text{Ca}$  相や CaO 粒子の分散効果を発現させることが可能であり、高温摩耗特性の改善が見込まれることを提案した。

以上より、安価な CaO 粒子の固相分解を利用して Mg 合金中に微細な  $\text{Al}_2\text{Ca}$  金属間化合物粒子を均一に分散させた耐熱性 Mg 基複合材料の創製と  $\text{Al}_2\text{Ca}$  粒子の固相合成メカニズム、および同複合材料の高温硬さの著しい向上効果が明らかとなった。他方、Mg 合金の高温摩耗特性への寄与因子についても明らかにし、さらなる高温摩耗特性の改善指針を提示した。これらを活用することで、既存の Mg 合金を凌駕する耐熱性を有する低コスト Mg 材料の創製が可能であり、本研究を通じてその材料設計原理の有効性が実証されたと同時に、実用化のための基盤技術の確立に貢献した。

## 本研究に関連する論文

- (1) Junji Fujita, Junko Umeda, Katsuyoshi Kondoh: Synthesis of  $\text{Al}_2\text{Ca}$  Dispersoids by Powder Metallurgy Using a Mg-Al Alloy and CaO Particles, *Materials*, 10 (7) (2017) 716.
- (2) 藤田淳司, 梅田純子, 近藤勝義: 酸化物分散マグネシウム複合焼結材の高温での強化機構解明, *粉体および粉末冶金*, 64 (9) (2017).
- (3) Junji Fujita, Junko Umeda, Katsuyoshi Kondoh: Synthesis of Al-Ca or Al-Ca-Mg compounds by powder metallurgy using a Mg-Al alloy and CaO particles, *Materials Chemistry and Physics* (under reviewing).
- (4) Katsuyoshi Kondoh, Junji Fujita, Junko Umeda, Hisashi Imai, Keitaro Enami, Masaki Ohara, Takanori Igarashi: Thermo-dynamic analysis on solid-state reduction of CaO particles dispersed in Mg-Al alloy, *Materials Chemistry and Physics* 129 (2011) 631-640.
- (5) FUJITA Junji, ENAMI Keitaro, OHARA Masaki, IGARASHI Takanori, KONDOH Katsuyoshi: Solid-state Reaction of CaO Particles Dispersed in Powder Metallurgy Magnesium Composites, *Transactions of JWRI*, 38 (1) (2009) 31-35.



- (6) 榎並啓太郎, 大原正樹, 五十嵐貴教, 藤田淳司, 近藤勝義: バルクメカニカルアロイングによる耐熱性マグネシウム複合材料の開発, 粉体および粉末冶金, 56 (12) (2009) 717-721.

## 本研究に関連する学会発表

- (1) 藤田淳司, 近藤勝義, 榎並啓太郎, 大原正樹, 五十嵐貴教: 酸化カルシウムを添加したマグネシウム複合粉末材料の開発 (第一報 固相反応における組織構造変化), 平成21年度 塑性加工春季講演会, 京都 (2009.5.29-31) 253-254.
- (2) 榎並啓太郎, 大原正樹, 五十嵐貴教, 藤田淳司, 近藤勝義: 酸化カルシウムを添加したマグネシウム複合粉末材料の開発 (第二報 機械的特性), 平成21年度 塑性加工春季講演会, 京都 (2009.5.29-31) 253-254.
- (3) 藤田淳司, 近藤勝義, 榎並啓太郎, 大原正樹, 五十嵐貴教: バルクメカニカルアロイングによる耐熱性マグネシウム複合材料の開発 (第一報 固相反応による $\text{Al}_2\text{Ca}$ の合成と構造解析), 粉体粉末冶金協会 平成21年度春季大会, 京都 (2009.6.2-4) 200.
- (4) 榎並啓太郎, 大原正樹, 五十嵐貴教, 藤田淳司, 近藤勝義: バルクメカニカルアロイングによる耐熱性マグネシウム複合材料の開発 (第二報 機械的特性), 粉体粉末冶金協会 平成21年度春季大会, 京都 (2009.6.2-4) 201.
- (5) 藤田淳司, 近藤勝義, 榎並啓太郎, 大原正樹, 五十嵐貴教: 酸化カルシウムとマグネシウム合金のバルクメカニカルアロイングによる固相反応, 日本機械学会 2009年度年次大会, 岩手 (2009.9.13-16) Vol.1 267-268.
- (6) 榎並啓太郎, 大原正樹, 五十嵐貴教, 藤田淳司, 近藤勝義: バルクメカニカルアロイン

グ法による高強度耐熱マグネシウム複合材料の開発, 日本機械学会 2009年度年次大会, 岩手 (2009.9.13-16) Vol.1 265-266.

- (7) 藤田淳司, 近藤勝義, 榎並啓太郎, 大原正樹, 五十嵐貴教: 酸化カルシウムを添加した耐熱性マグネシウム複合材料の開発(第一報 固相反応における組織構造解析), 日本金属学会 2009年秋期(第145回)大会, 京都 (2009.9.15-17) 324.

- (8) 榎並啓太郎, 大原正樹, 五十嵐貴教, 藤田淳司, 近藤勝義: 酸化カルシウムを添加した耐熱性マグネシウム複合材料の開発(第二報 機械的特性), 日本金属学会 2009年秋期(第145回)大会, 京都 (2009.9.15-17) 324.

- (9) J. Fujita, K. Kondoh, K. Enami, M. Ohara, T. Igarashi: Phase Changes in Fabrication of Powder Metallurgy Magnesium Composites Reinforced with Calcium Oxides via Heat Treatment at Elevated Temperature, Magnesium 8th International Conference on Magnesium Alloys and their Applications, Weimar, Germany (2009.10.26-29) 824-829.

## 謝辞

本研究を遂行するにあたり、大阪大学接合科学研究所 教授 近藤勝義様には、研究方針の決定から本論文の執筆に至るまで、絶え間ないご指導と温かい激励を賜りました。研究を遂行する上で不自由のない素晴らしい設備環境を整えていただくとともに、ディスカッションの際にはいつも的確な御助言と新たな気づきを与えていただきました。お陰様で無事博士論文を完成できましたこと、心より御礼申し上げます。

また、学部在籍当時から企業において勤務している現在に至るまで、近藤先生には学会予稿集原稿、論文、申請書、報告書等数々の文章を御添削いただきました。近藤先生に御記入いただいた赤ペンによる修正の一つ一つから、用語の使い方や論理的思考方法は勿論のこと、相手に伝わる文章の組み立て方についても基礎から学ばせていただき、その経験はその後の社会人生活において大いに私を支えてくれるものとなりました。この度の博士論文執筆に際しても、スケジュールがギリギリである中で全ての文章に目を通していただき、的確な御指導・御指摘を多数賜りました。将来に渡って自らの糧となる数々の御助言をいただきましたこと、深甚たる謝意を表すると共に心より御礼申し上げます。

近藤先生には、研究面・仕事面のみならず、私生活に関しましても多大なる御配慮を賜りました。私の結婚式の乾杯の挨拶にいただいた心温まる御言葉と妻への御心遣いは、私にとって一生忘れることのない思い出となりました。私が博士論文執筆で余裕のない際にも、妻や子供のことを気にかけていただきましたこと、妻ともども感謝の気持ちでいっぱいです。

お陰様で博士論文を完成させることができましたが、近藤先生からこれまで御指導いただいた内容を日々振り返り、博士の名に恥じぬよう、仕事に、私生活に、努力していきたいと思っています。今後とも変わらぬ御指導・ご鞭撻の程、何卒よろしくお願い申し上げます。

## 謝辞

大阪大学大学院 工学研究科 機械工学専攻 教授 渋谷陽二様, 大阪大学接合科学研究所 教授 伊藤和博様, 大阪大学接合科学研究所 教授 塚本雅裕様には, 副査として本博士論文を審査いただくとともに, 論文発表会に御出席賜りました. ご多忙の中, 貴重なお時間を割いて御指導いただき, 刺激的な気づきを与えてくださいましたこと, 深甚たる謝意を表すると共に心より御礼申し上げます.

大阪大学接合科学研究所 准教授 梅田純子様には, 学部在籍当時から研究活動の遂行全般に渡って数々の御支援をいただくとともに, 本博士論文の審査ならびに論文発表会にも御出席いただきました. また, 研究活動のみならず, 研究室での生活面におきましても多くの御助言と御配慮をいただきました. 博士前期課程在籍時に論文執筆で余裕を失っていた際に, クリーマーで泡立てたミルクの入った温かいコーヒーを入れていただいたことは今も鮮明に覚えています. 心より御礼申し上げます.

株式会社ハイレックスコーポレーション 代表取締役社長 寺浦寛様, 代表取締役副社長 中野充宏様には, 博士課程への入学と学位取得の機会を賜りましたこと, 深甚たる謝意を表すると共に厚く御礼申し上げます. 今後は学位取得において得た知識と経験を事業に活かせるよう, さらに精進してまいります. 今後とも御指導・御鞭撻の程, 何卒よろしくお願い申し上げます.

株式会社ハイレックスコーポレーション 医療機器事業部 事業部長 関康夫様, 同 研究開発グループ グループリーダー 飴谷彰洋様には, 実行面・業務面において学位取得の機会を与えていただきましたこと, また, 博士論文執筆にあたり温かい御支援と激励を賜りましたこと, 深甚たる謝意を表すると共に厚く御礼申し上げます. 今後は学位取得において得た

## 謝辞

知識と経験を事業に活かせるよう、さらに精進してまいります。今後とも御指導・御鞭撻の程、何卒よろしくお願い申し上げます。

株式会社ハイレックスコーポレーション 医療機器事業部 研究開発グループ 主査 小嵐伸作様、主査 島孝樹様には、博士論文執筆にあたり温かい御言葉で激励と御支援をいただきましたことを心より御礼申し上げます。

株式会社ハイレックスコーポレーション 医療機器事業部 研究開発グループ 水野翔太様、矢野尾佳那様には、博士論文執筆に伴う業務面での多大なるサポートをいただきましたことを心より御礼申し上げます。

株式会社ハイレックスコーポレーション 医療機器事業部 研究開発グループ 三丸善哉様、木村泰洋様、貞野将汰様、同 品質管理・薬事グループ グループリーダー 嶋田佳剛様、庄治正郎様、井間秀明様をはじめとする医療機器事業部の皆様には博士論文執筆に伴う業務の御支援をいただきましたことを心より感謝いたします。

トピー工業株式会社 五十嵐貴教様、大原正樹様、榎並啓太郎様、佐藤俊彦様には実験面において ECABMA 加工での素材作製および各種特性試験の実施に際してご尽力いただき、また、研究全般に渡る数々のアドバイスをいただきましたことを深く御礼申し上げます。

榎本機工株式会社 社長 榎本良夫様には、博士前期課程在籍時、研究活動に専念できるように奨学金を御支給くださったことに深甚たる謝意を表すると共に、心より御礼申し上げます。

## 謝辞

実験面において、高温硬さ測定ステージの設計および製作に御協力いただきました小橋様(株式会社 都島製作所)、東方様(株式会社 河合電器製作所)、また、試験片加工に御協力いただきました廣瀬様(株式会社 都島製作所)に深く御礼申し上げます。

元大阪大学接合科学研究所 今井久志様には、学部在籍当時から研究方針や実験方法などの研究面から研究室での生活全般に至るまで、幅広く御指導、御支援いただきましたことを心より御礼申し上げます。

大阪大学接合科学研究所 特任研究員 村木義徳様、堀江光雄様、藤井寛子様、南谷良二様、技術補佐員 村上猛様、元技術補佐員 乾久悟様には、試験片加工から材料分析・観察に至るまで、幅広く実験補助と技術指導に御協力を賜りましたこと、厚く御礼申し上げます。

大阪大学接合科学研究所 秘書 武田寛子様には、博士前期課程在籍時から物品購入手続きや各種申請書類作成など多岐にわたり多くの御支援・御協力を賜りましたこと、心より御礼申し上げます。

近藤研究室の先輩・同輩・後輩には、学部在籍当時から、研究に関することから研究室における生活全般に至るまで数多くのことを助けていただきました。共に支え合い、楽しく有意義な研究生生活を送れたことに深く感謝いたします。

今年3月に生まれてきてくれた息子には、博士論文執筆の多忙期であることもあり、一度も抱き上げてあげることはできない日もありましたが、それでもその寝顔と笑顔で私を精神面か



## 謝辞

ら大いに支えていただきました。早く帰宅できた日にお風呂に入れる時間が、私にとって何より癒しになりました。心から、ありがとう。

最愛の家族である妻には、初めての育児で自身に最も心労のかかる時期に、それでも家事面、育児面、そして何より精神面において、博士論文の執筆に集中する私を言葉にできないほど支えていただきました。少しでも長く息子との時間を取れるように帰宅時間に合わせてお風呂を準備してくれたこと、ただただ感謝の気持ちでいっぱいです。お陰様で無事に博士課程を修了することができ、これからは良き夫、良き父として家族を支えられる存在になるよう一層努力していきたいと思います。これからも何卒よろしくお願い申し上げます。

義父母、そして義兄には、妻の出産に係る里帰りに際して、博士論文の執筆に集中する私に代わり、妻と息子を大きな愛情を持って支えていただきました。また、ほとんど会えない息子の当時の姿を写真と動画で残していただいたことに、厚く御礼申し上げます。

最後になりましたが、両親そして兄には、大学入学時から博士前期課程修了に至るまで、大阪大学及び同大学院に通わせていただき、資金面、生活面で言葉にできないほど多大な支援を賜りました。また、社会人になった現在に至るまで数々の御助言と精神面での支えをいただいたことに、心より感謝申し上げます。今後は学位取得において得た知識と経験を社会に還元できるよう、一層努力を積み重ねる所存ですので、これからも何卒よろしくお願い申し上げます。最後にもう一度、ありがとうございました。

2017 年 7 月 藤田 淳司