

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

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

博士学位論文

酸化カルシウムの熱分解による AI-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

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-AI 合金における AI-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 AI-Ca 系化合物合成の実験的解析 44 3.3 Mg-AI 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 | 8 | 4 |
|-----|----|---|---|
| 参考 | 文献 | 8 | 6 |

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

| 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 | α-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 | AI-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 |

第5章 CaO 粒子の熱分解を利用した Al₂Ca 粒子分散 Mg 基複合材料の高温特性

| | 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 AI の固溶が Mg 合金の高温特性に及ぼす影響 | 170 |
| | 5.4 | Al ₂ Ca 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 |
| | | | |
| 第6章 | 総抗 | <u></u> | 221 |
| | | | |
| 本研究に | こ関連 | する論文および学会発表 | 227 |

| 謝辞 | 231 |
|----|-----|
| | |

ii

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 ギ消費は急速に増加している[1]. 国際エネルギ機関(IEA)によると, 2040年までに世界のエ ネルギ需要は,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(CO₂)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。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CO2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CO2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], CO2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

方式(走行距離当たりCO2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CO₂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CO2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、CO2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(AI)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CO2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.

第1章 序論



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





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°C における密度が 1.738g/cm³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]. このことからも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・靭性・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/I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(σ_v)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 AI 合金のホールペッチ係数(k)を比較すると, k[Mg]=0.21MPa・m^{-1/2}, k[Al]=0.068MPa・m^{-1/2}[27]であり, k[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.

ー方,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

第1章 序論



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 AI 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、β 相(Mg₁₉Al₁₂)の存在が挙げられる. これらの 合金はいずれも AI 元素を大量に含むことから内部に β 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、β 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、①AI 元素と親和性の 高い合金元素を添加することで β 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を低 下させる AI, 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鋳造法により Mg2Si 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]. Mg2Si は低密度・高 硬度であるとともに, 融点が 1085℃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 AI 量を減らすことで β 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, AI-RE 系化合物 として針状の Al₁₁RE₃, 粒状の Al₄RE および Al₂RE などを晶出させるとともに, 熱的に不安定 なβ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 Al11 La3 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 AI 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%添加した鋳造材において, β 相の晶出が抑制されると同時に, 熱的に安定な Al₂Ca あるいは(Mg,Al)₂Ca 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 の添加は鋳造時の凝固割れを発生 しやすくするため鋳造性に劣り, 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]があることからも、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、B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SiO2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Mg2Si金属間化合物および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℃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AlpCa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, Al₂Caもしくは(Mg,Al)₂Caがα-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合金鋳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合金の衝撃靭性改善には晶出 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Mg,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(Mq)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Al₂Ca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 Al₂Ca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All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Al₂Ca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.



(a) Mg-6%Al-2%Ca cast material

(b) Target microstructure

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

第1章 序論



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. 熱力学的に安定であるCaOを熱分解させることでAl₂Ca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、Al₂Ca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 Al₂Ca 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 Al₂Ca 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 Al₂Ca 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 Al₂Ca 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 Al₂Ca 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 α-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

よび Ca 原子の固溶・拡散現象に基づいて α-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 Al₂Ca 生成挙動について, AI 原子および Ca 原子の固溶による α-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 α-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 Al₂Ca および(Mg,Al)₂Ca 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Al₂Ca 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 Al₂Ca, 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, 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,
 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,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,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,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_n ishino.pdf, 世界で強化される自動車燃費規制とその影響(2015).

[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, ㈱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 8th 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-4AI-4RE magnesium alloy, Materials Characterization, 60 (2009) 1107-1113.

[39] D. Amberger, P. Eisenlohr, M. Gökena: 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-Al₂Ca(Mg)擬二元系合 金の耐熱性および鋳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-Mg₂Si/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 Al₂Ca 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, Al₂Ca 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Al₂Ca を粒子状に析出させることを試みる. その際,微細なAl₂Ca 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-AI 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 Al₂Ca 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-AI 合金 AZ61B(Mg-6.4%AI-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Al₂Ca 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 Al₂Ca 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 Al₂Ca 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 ーチを採用する. 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㈱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(㈱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 1384.4µm, 最小値で 394.2µm 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(㈱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 ECABMA1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 α-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 | AI | 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-AI 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 基プ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(㈱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(OLYNPUS 社製 BX-51P 型),走査型 電子顕微鏡(Field Emission - Scanning Electron Microscope(FE-SEM);㈱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 Spectrometer(EDS);㈱日本電子製 EX-64175 JMU), 透過型電子顕微鏡(Transmission electron microscope:(㈱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);㈱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 (㈱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α-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);㈱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));㈱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(㈱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 Al₂Ca 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. 加圧は真空チャンパー中で行い、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 Al₂Ca/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-AI 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Al₂Ca 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 α-Mg 相には添加元素である AI 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, Al₂Ca 分散, MgO 分散, AI 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-AI 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(㈱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.

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

Table 2-2 Component analysis of MgO particles.

(2)AI および Zn の固溶

α-Mg 母相中に固溶する AI 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 AI の固溶による影響を解析する. AM60B および AZ61B は Mg と AI 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 β 相 (Mg₁₇Al₁₂)が生成する[2].よって,両者を共晶点(437°C)直下で溶体化処理する ことにより β 相がすべて分解し, AI 原子が α-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(㈱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°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 | AI | 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)Al₂Ca 分散

Al₂Ca 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°C で溶解し, 溶湯内をステンレスバ ーで攪拌後, 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 α-Mg 母相中に過飽和に固溶する. AMX602 は AI および Caを添加元素として含み, 平衡状態において Al2Ca 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 Al₂Ca 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 Al₂Ca として析出すると仮定すると、約3.6wt%の Al が Al₂Ca の生成には寄与 せず, α-Mg 相中に固溶することになる. 一方, AZ31B は, 鋳造組織においても含有 AI 元素 の大半が α-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 Al₂Ca 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 Al2Ca 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].

| Material | AI | 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. |

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



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


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 62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 (㈱島津製作所製 AG-X 50kN)を用い、ひずみ速度を5.0×10⁻⁴・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(㈱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 量を算出した.



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(㈱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. AM60B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 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α-Mg単相から構成されており、β相のピークは 確認できないことから、ほぼすべてのAI元素がα-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℃での24h熱処理材にはβ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β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β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(㈱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(㈱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

36



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

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Al₂Ca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(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AlpCa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, 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CaOが存在しても熱分解されることは考えにくく, 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CaO粒子の熱分解を利用して、Al2Ca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CaO粒子を均一に分散させる ことで、固相合成されるAl₂Ca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、CaO添加量によってAl₂Ca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、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Al₂Ca粒子の分散状態と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α-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変化から反応の進行原理を明らかにする.

43

3.2 AZ61B合金中におけるAI-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 Al₂Ca 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 α-Mg と CaO に加えて、AZ61B 母合金中に存在する β 相(Mg₁₇Al₁₂)の回折ピークが確 認される. Al₂Ca 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、20=31.5°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.

近に Al₂Ca 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Al₂Ca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 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、CaO粒子の熱分解に伴い解離した酸素原子によるα-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, 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 CaO 粒子近傍において粗大な Al₂Ca 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 CaO 粒子を添加して熱処理を施すことで, CaO 粒子の熱 分解反応が進行し、Al₂Ca 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Al₂Ca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 Al₂Ca 相が旧粉末粒界近傍に生成 する要因としては、まず、Al₂Caの生成反応の起点となる 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, 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, Al₂Ca 相は旧粉末粒界近傍にし か析出しない. 一方, CaO 粒子が凝集体を形成することも Al2Ca 相の粗大化の要因である. CaO 粒子の SEM 観察結果を Fig.3-4 に示す. 同図(a)によると, CaO の一次粒子は直径 2µm 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,CaO 粒子は直径 20µm 程度の二次粒子を形成している. これは 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

45

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, Al₂Ca 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 Al₂Ca 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 Al₂Ca 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-AI 合金における AI-Ca 系化合物の固相合成挙動に係る熱力学的解析





(b) Homogeneous mixture

Fig.3-3 Schematic illustration of the relationship between dispersion morphology of Al_2Ca intermetallics and that of CaO particles in the Mg-Al alloy matrix; simple mixiure by ball milling (a) and homogeneous mixture proposed in this study (b).



Fig.3-4 SEM observation on appearance of CaO particles. (a) and (b) are different in magnification.

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 的に粉砕されるとともに、CaOが一次粒子の状態で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 5µm 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 5µm 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 5µm 以下, 凝集に よる二次粒子の直径は約 30µm 程度であることから, ECABMA 加工によって二次粒子が粉 砕され、プリカーサ中には CaO は一次粒子の状態で分散しており、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°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 Al₂Ca 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 ことに起因して、Al₂Ca 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 観察される. それぞれ AI-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 Al₂Ca および未反応の CaO であることは明らかである. また, Al₂Ca 相の粒子径はおよそ 2µm 以下であり, Fig.3-2 の SPS 体において観察された粗大な Al₂Ca 相(直径 40µm 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 Al₂Ca 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 Al₂Ca 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-AI 合金における AI-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-AI 合金における AI-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.

実用化に向けた材料設計を考えた場合, CaO 粒子および Al₂Ca 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 Al₂Ca 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℃ 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 AlpCa 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℃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, Al₂Ca 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 Al₂Ca の融解によるものであると推測され、上記 の発熱反応が Al₂Ca 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 AI 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, AlpCa 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 α-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 Al₂Ca 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、融点が降下したものと考えられる。

52



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



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

作製したプリカーサに対して、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 Al₂Ca 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℃ から 500℃ で 4h, 525℃ および 625℃ 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℃ 4h もしくは 550℃ 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 β 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 β 相が再び析出したと考えられる。 なお, β 相のピーク強度が熱処理前(as-processed)に比べて減少しており, α-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,β相を構成するAI原子の一部は500°C4h や550°C1h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プリカーサはいずれも α-Mg, β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, β 相のピークが完全に消失 するとともに Al₂Ca 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 AlpCa 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 Al₂Ca 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 Al₂Ca および α-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ものと考えられる. 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、2θ=31.5°付近に Al₂Ca 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 Al₂Ca 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 Al2Ca 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 β 相が完全に消失し、Al₂Ca と 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 α-Mg 相が融解するため、 液相反応によって Al₂Ca 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.





55

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



Fig.3-11 Continued.

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



Fig.3-11 Continued.

次に,熱処理過程での Al₂Ca の生成量を定量評価するため,各試料の α-Mg(2θ=36.6°) と Al₂Ca(2θ=31.5°)の回折ピークの積分強度を算出し,熱処理温度に対して Al₂Ca/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 Al₂Ca の生成量は増大しており,10.0vol%添加材では 420°C 付近で飽和する.7.5vol% 添加材も 460~480°C 付近で飽和し,十分に Al₂Ca 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 Al₂Ca 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°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 Al₂Ca and Mg peaks in AZ61B precursors with CaO particles on heat treatment temperature (heating time; 4h, atmosphere; Ar gas).

次に, 作製した複合プリカーサおよびその420℃熱処理材, 500℃熱処理材, 550℃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~4μm 程度である. β 相も微細に分散しており, その大きさは直径 1 ~10μm 程度である. Al₂Ca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 Al₂Ca 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 Al₂Ca の析出はさらに顕著となり、特に、5.0vol%CaO 添加材での Al₂Ca 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 5µm 以下と非常に微細である. なお, 2.5vol%添加材は 420℃ および 500℃ のいずれの温 度でも Al2Ca 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 1~2µm 程度の Al₂Ca 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 Al₂Ca および α-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℃ で 1h 熱処理を施した試料を用いた. これは 625℃ 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α-Mg母相の影響を抑制するため、ピクリン酸を主成分と 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α-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 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 AI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 α-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 Ca/AI もしくは(Mg+AI)/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α-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 α-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 Ca/AI および (Mg+Al)/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 AI-Ca-Mg 系化合物としては Al₂(Ca,Mg), (Mg,Al)₂Ca, Ca₄Al₃Mg 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 unkonwn 化合物の Ca/AI 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, (Mg+AI)/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α-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(Mg+Al)/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 AI/Ca 値(1.25~2.22)および(Mg+AI)/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 (Mg,Al)₂Ca と同定できる. (Mg,Al)₂Ca については Mg 原子と AI 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/AI 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 AI 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, Al₂Ca 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 Al₂Ca 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 Al₂Ca 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).



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).



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 1h; 2.5vol% CaO (a) and 10.0vol% CaO (b).



(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-AI 合金における AI-Ca 系化合物の固相合成挙動に係る熱力学的解析





Fig.3-17 Continued.



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

| Atomic ratio | Ca/AI | (Mg+AI)/Ca |
|-----------------------------------|-------|------------|
| Al₄Ca | 0.25 | - |
| Al ₂ (Ca,Mg) | ~0.5 | 2~ |
| Al₂Ca | 0.5 | - |
| (Mg,Al) ₂ Ca | 0.5~ | 2 |
| Al ₁₄ Ca ₁₃ | 0.93 | - |
| Ca₄Al₃Mg | 1.33 | 1 |
| Al ₃ Ca ₈ | 2.67 | - |

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

3.3 Mg-AI 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-AI 合金中で熱分解され、固相反応により Al₂Ca 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変化を比較すると、0~2000°C の温度範囲においてその値は Al₂O₃>MgO>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 エネルギ変化 ΔG 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変化 ΔG⁰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 aA+bB→cC+dD を考えた場合,反応の標準自由エネルギ変化 ΔG^0 は次式で計算できる.

$$\Delta G^{0} = (cG_{C}^{0} + dG_{D}^{0}) - (aG_{A}^{0} + bG_{B}^{0})$$
(3-1)

ここで G_A⁰, G_B⁰, G_C⁰および G_D⁰は各物質の標準ギブス自由エネルギである. 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G⁰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変化 ΔG⁰を計算した. 計算に用いた標準ギブス自 由エネルギの値を 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の値が 100°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, Al₂O₃, MgO および CaO の標準自由エネルギ 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 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. ΔG⁰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.

(1) Mg + CaO \rightarrow Ca + MgO $\Delta G_1^0 = +38.4 \text{ kJ/mol}[CaO]$

(2) $3Mg + CaO \rightarrow Mg_2Ca + MgO$ $\Delta G_2^0 = +1.6 \text{ kJ/mol}[CaO]$

(3) Mg + 2AI + CaO \rightarrow Al₂Ca + MgO $\Delta G_3^0 = -172.3 \text{ kJ/mol}[CaO]$

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, ΔG_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. Mg₂Ca 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, ΔG_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 Al₂Ca 金属間 化合物を生成する反応(3)は, ΔG_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.
Table 3-2 Standard Gibbs free energy of various compounds referenced from

| T/°C | Mg | AI | Ca | 0 ₂ | MgO | CaO | Al_2O_3 | Al ₂ Ca | Mg ₂ 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 | -47.2 | -42.6 | -56.4 | -220.9 | -649.1 | -697.6 | -1778.6 | -346.0 | -183.7 |
| 827 | -54.9 | -50.1 | -64.6 | -245.4 | -657.9 | -707.6 | -1797.4 | -365.0 | |
| 927 | -63.0 | -57.9 | -73.7 | -270.3 | -667.2 | -718.2 | -1817.3 | -384.8 | |
| 1027 | -71.4 | -65.9 | -83.3 | -295.4 | -676.9 | -729.2 | -1838.2 | -405.3 | |
| 1127 | -83.2 | -74.2 | -93.1 | -320.8 | -687.0 | -740.6 | -1860.2 | -428.5 | |
| 1227 | -101.4 | -82.7 | -103.2 | -346.5 | -697.5 | -752.4 | -1883.0 | -454.3 | |
| 1327 | -119.6 | -91.5 | -113.5 | -372.4 | -708.4 | -764.6 | -1906.8 | -480.8 | |
| 1427 | -138.1 | -100.4 | -124.1 | -398.6 | -719.6 | -777.2 | -1931.4 | -507.9 | |
| 1527 | -156.6 | -109.5 | -137.0 | -424.9 | -731.2 | -790.1 | -1956.7 | -535.5 | |
| 1627 | -175.2 | -118.8 | -156.3 | -451.5 | -743.0 | -803.3 | -1982.8 | | |
| 1727 | -194.0 | -128.3 | -175.7 | -478.3 | -755.2 | -816.8 | -2009.7 | | |
| 1827 | | -137.9 | | -505.2 | -767.7 | -830.6 | -2037.2 | | |
| 1927 | | -147.7 | | -532.4 | -780.4 | -844.7 | -2065.4 | | |
| 2027 | | -157.6 | | -559.7 | -793.4 | -859.0 | -2094.2 | | |
| | | | | | | | Black | · Solid pł | nase |

thermodynamical data base [11,12].

Black : Solid phase

Blue : Liquid phase

: Gas phase Red



Fig.3-19 Changes in standard Gibbs free energy (ΔG^0) of Al₂O₃, MgO and CaO formation by using previous data base [11,12] and Ellingham diagram [13].



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

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 AI 原子の 一部はβ相(Mg₁₇Al₁₂)として存在している.さらに、Fig.3-11 に示したように、このβ相は熱処 理を施すことで分解し、α-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-AI 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α-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.

(4) Mg-Al solid solution + CaO \rightarrow Mg-Al-Ca solid solution + MgO

(5) Mg-Al solid solution + CaO \rightarrow Mg-Al-Ca solid solution + Al₂Ca + MgO

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 α-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 α-Mg 母相に供給されると, Al₂Ca 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を考慮して,再 度,標準自由エネルギ変化 ΔG⁰を計算する.

一般に、置換型固溶体の自由エネルギは次式で計算できる[14-17].

$$G = G(mix) + G(ent.) + G(inter.)$$
(3-2)

ここで G(mix)は,単純混合則に基づく合金の自由エネルギ(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.

$$G(\min) = G_A x_A + G_B x_B \tag{3-3}$$

G_A, G_Bは純金属 A, B の 1mol あたりの自由エネルギであり, 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(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. $G(ent.) = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$ (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(inter.)であり、 実際の溶体と理想溶体との自由エネルギの差を表す. エンタルピー項 ΔH 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.

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

Ω_{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Ω_{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 Ω_{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(mix)、G(ent.)、G(inter.)は次式で表される [15,16].

$$G(\min) = G_A x_A + G_B x_B + G_C x_C$$
(3-6)

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

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

ここで Ω_{AB}, Ω_{BC}, Ω_{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

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 Ω_{Al-Ca}, Ω_{Mg-Ca}, Ω_{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 ギ変化 ΔG⁰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、標準自由エネルギ変化 ΔG⁰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 Ω_{AlCa}, Ω_{Mg-Ca}, Ω_{Mg-Ca}, Ω_{Mg-Ca}, Σ_{Mg-Ca}, Σ_{Mg-Ca}, Σ_{Mg-Ca}, Σ_{Mg-Ca}, Σ_{Mg-Ca}, Σ_{Mg-Ca}, Σ_{Mg-Ca}, S_{Mg-Ca}, 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.

73

Table 3-3 Interaction parameters of Al-Ca, Mg-Ca and

| AI-Mg system calculated from referenced data [18-26]. | | | | | |
|---|-------|--|--|--|--|
| Alloy element Interaction parameter [kJ/mc | | | | | |
| 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変化 ΔG⁰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, AI 以外にも Zn や Mn を始めとする元素が微少に含まれている.しかし Fig.3-11 を始めとするここまでの議論において、これらの微少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-AI 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 AI の含有量より計算すると、母合金は Mg-5.88at.%AI 合金とみなせる.次に、反応前に合金中に含まれる AI 原子はすべて α-Mg 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, AI 原子の一部がβ相(Mg₁₇Al₁₂)として存在しているが, Al₂Ca 生成反応が始まる 380°C 以 上においてβ相は分解し, α-Mg 母相中に固溶するためである. また, Fig.3-24 に示す 450°C での Mg-Al-Ca 系三元系状態図[27]より, Mg-5.88at.%AI 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 Al₂Ca 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.%AI 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・表示等に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.%AI 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°C [27].

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 α-Mg 母相中 に固溶する反応(4)について考える. その際, α-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 ギ変化 ΔG⁰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. 本物質量と式(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変化 ΔG⁰を Fig.3-25 に示す. 同図 には反応(4)の標準自由エネルギ変化の内訳として、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変化ΔG⁰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 α-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 α-Mg 母相には Ca が 1mol 固溶する一方で, Al₂Ca 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変化 ΔG⁰ は小さくなると 考えられる. これは, Fig.3-26 に示すように, α-Mg 固溶体の標準自由エネルギ変化のうち, 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も理解できる.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

78

した各相互作用パラメータが負であることからも明らかなように, 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変化 ΔG⁰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 (ΔG^{0}).

| [mol] | Mg | solid soluti | ion | 6.0 | MaQ | |
|-----------------|---------|--------------|------|--------|------|--------------------|
| [moi] | Mg Al | | Ca | CaO | NgO | Λι ₂ 0α |
| 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 (ΔG^0) of chemical reaction (4) in Mg-Al-CaO system.





Fig.3-26 Changes in standard Gibbs free energy (ΔG^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 Al₂Ca 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変化 ΔG⁰ 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. 本物質量を用いて計算した、各温度における反応(5)の標準自由エネル ギ変化 ΔG⁰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 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変化は常温から 1427℃ 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、Al₂Ca の生成が標準自由エネルギ変化の減少に大きく寄与し ており, Al₂Ca 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 Al2Ca の生成に寄与するもとして計算さ 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, Al₂Ca の生成により α-Mg 母相中における AI 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AI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 Mq-AI間の 相互作用パラメータが負であることからも明らかなように,AI 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 Al₂Ca 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変化 ΔG⁰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)

| [mol] | Mg | solid solu | tion | 0-0 | Ma | | |
|-----------------|--------|------------|------|-------|------|------|--|
| Įmoj | Mg | AI | Ca | CaU | MgO | | |
| 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 | |

used for calculation of standard Gibbs free energy (ΔG^0).



Fig.3-27 Changes in standard Gibbs free energy (ΔG^0) of chemical reaction (5) in Mg-AI-CaO system.



Fig.3-28 Changes in standard Gibbs free energy (ΔG^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 α-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 Al₂Ca 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 Al₂Ca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Al₂Ca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、Al₂Ca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Al₂Ca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2.5~10.0vol%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、Al₂Ca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Al₂Ca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、Al₂Ca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All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、Al₂CaとMgOを生成することを確認した. 反応初期段階では、α-Mg固溶体の自由エネルギ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α-Mg母相に固溶した.一方、固溶限を超える Ca原子がα-Mg母相に供給されると、熱力学的に非常に安定なAl₂Caが生成するこ とにより反応の標準自由エネルギ変化は負となり、本反応が熱力学的に起こりうる 反応であることが明らかとなった.

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 Ca_8Al_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 Ca₄Al₃Mg, 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 (Mg,Al)₂Ca 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: Al₂(Mg,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

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, ㈱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.Metallkde, 92
(2001) 953-958.

[20] M. Notin, J. C. Gachon, J. Hertz: Enthalpy of formation of Al₄Ca and Al₂Ca and of the liquid alloys (aluminum+calcium), Journal of Chemical Thermodynamcis, 14, 5 (1982) 425-434.

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

[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. Zajaczkowski, 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 AI-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-AI合金におけるCaOの熱分解に伴う AI-Ca系化合物の固相合成機構の解明

4.1 緒言

前章では、Mg-AI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AI₂Ca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変化を計算することで、CaO粒子の熱分解とそれ に伴うAI₂Ca及び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AI₂Ca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-AI合金中にCaO粒子が分散した状態で熱処理を施した際の、Al₂Ca を始めとするAI-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、 Al₂Ca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α-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AI原子がα-Mg母相中に固溶・拡散す ることによって、AI-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Al₂Ca相の生成挙動について、AI原子およびCa原子の固溶によるα-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、AI-Ca系化合物の生成挙動は、 CaO粒子の熱分解に伴うα-Mg母相へのCa原子の供給量に依存しており、それゆえにα-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α-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AI-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Al₂Caおよび(Mg,Al)₂Ca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、Al₂Ca 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 α-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 β 相 (Mg₁₇Al₁₂)および Al₆Mn 粒子の存在が確認できる. β 相の直径は 2~10µm 程度である. 同 試料の α-Mg 母相の EPMA による元素分析結果を Table 4-1 に示す. α-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 β 相(Mg₁₇Al₁₂)および Al₆Mn 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・表示等に一部修正を加えている. 同図によると、α-Mg 母相への Al 原子の固溶限は 100°C 以下において 1at%以下であることから、上記の 4.7at%の AI 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 β相(Mg₁₇Al₁₂)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 2~10µm の β相(Coarse β phase)の他に、直径 1µm 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 AI 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 β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 α-Mg 母相中に過飽和に固溶していた AI 原子が β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 α-Mg 母相には 4.7at%の AI 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).

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

| Element (at%) | AI | 0 | Zn | Mn | Mg | total |
|---------------|------|------|------|------|-------|--------|
| α-Mg matrix | 4.70 | 0.27 | 0.26 | 0.03 | 94.74 | 100.00 |



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





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-AI 合金における CaO の熱分解に伴うAI-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、Al₂Ca 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

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 Al₂Ca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 Al₂Ca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 Omin 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2~5µm 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 Al₂Ca 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Al₂Ca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 Al₂Ca 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 AI, 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 Al₂(Ca,Mg), (Mg,Al)₂Ca, Ca₄Al₃Mg 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 AI/ (Ca+Mg)比率は 1.17, (Mg+AI)/Ca 比率は 2.09 であることより, 上記の化合物のうち (Mg,Al)₂Ca 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(Mg,Al)2Ca であることを立 証する.(Mg,Al)2Ca 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(Mg,Al)2CaのXRDによる回折ピーク角度20を引用

95

し、以下の Bragg の反射式を用いて面間隔 d を計算した.

$$2dsin\theta = n\lambda$$

(4-1)

ここで, λ は X 線 (Cu-Kα 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 20 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)₂Ca 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)₂Ca 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.



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

(a) TEM-EDS line analysis

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





(b) TEM observation and diffraction analysis

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 | AI | Ca | 0 | Mn | Zn | total |
|--------------------------|-------|-------|-------|------|------|------|--------|
| Intermediate precipitate | 12.34 | 48.84 | 29.29 | 8.98 | 0.16 | 0.40 | 100.00 |

| 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 |

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

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)₂Ca 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)₂Ca 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)₂Ca 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)₂Ca 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 Al₂Ca、Mg₂Ca、(Mg,Al)₂Ca, Al₂(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 Al₂Ca は立方晶系の C15型、Mg₂Ca は六方 晶系の C14型、(Mg,Al)₂Ca と Al₂(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)₂Ca は C15型である Al₂Ca と C14型である Mg₂Ca 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)₂Ca 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)₂Ca 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)₂Ca は,



第4章 Mg-AI 合金における CaO の熱分解に伴う AI-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 $(2\overline{1}\overline{1}0)$ 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 AI 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 AI 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 AI 原子の比率によって, C36 型ラーベス相である(Mg,AI)₂Ca の格子 定数は変化する. Suzuki ら[2]の報告によると, Mg-5AI-3Ca-0.15Sr 合金鋳造まま材におい て, AI 原子の大部分は鋳造過程で 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(Mg,AI)₂Ca の形成に寄与する. その結果, 化合物形成に寄与 する AI 原子は Ca 原子と比べて少なくなるため, 生成する(Mg,AI)₂Ca 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 AI 原子が拡散し, (Mg,AI)₂Ca 中の Mg 原子と入れ替わることで, (Mg,AI)₂Ca の AI 組成比

102

率は大きくなる. その際, 原子半径は AI 原子(1.43 Å)の方が Mg 原子(1.60Å)よりも小さいこ とから, AI 組成比率の増大は(Mg,AI)₂Ca 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,AI)₂Ca 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 Mg₂Ca よりも C15 型である Al₂Ca に近い数値となることから, (Mg,AI)₂Ca の組成および結晶構造はいずれも Al₂Ca 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 AI 組成比率の増大に伴って, (Mg,AI)₂Ca 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,AI)₂Ca の格 子定数が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(AI-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_{tkl}は次式により計算される.

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \sqrt{\frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}$$
(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)₂Ca 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 20=30°以下の低角度側においては良い一致を示しており, 本中間生成物が(Mg,Al)₂Ca 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, 20=9.5°および 14.0°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 Mg₂Ca よりも Al₂Ca 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(Mg,Al)₂Ca 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(Mg,Al)₂Ca であると結論付けられる. なお, Amerioun ら [8]は CaAl_{2-x}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. このことからもこの(Mg,Al)₂Ca 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 Al₂Ca に構造変化が生 じたものと考えられる.
| Desserator | Lattice parameter | | Phas | se compos | Commont | |
|---------------------|-------------------|-------|---------|-----------|---------|-----------------------------------|
| Researcher | a[Å] | c[Å] | Mg[at%] | Al[at%] | Ca[at%] | Comment |
| Suzuki et el [2] | 5.96 | 19.79 | - | - | - | Mg-rich (as-cast) |
| Suzuki et al. [2] | 5.84 | 18.97 | - | - | - | Al-rich (after heat treatment) |
| | 5.93 | 19.16 | 26.06 | 40.61 | 33.33 | Mg-rich |
| Kevorkov et al. [4] | 5.85 | 19.06 | 18.28 | 48.39 | 33.33 | Al-rich |
| American et al. [0] | 5.94 | 19.26 | 35.67 | 31.00 | 33.33 | Mg-rich |
| Amerioun et al. [8] | 5.84 | 18.90 | 22.00 | 44.67 | 33.33 | Al-rich |

Table 4-4 Lattice parameter and chemical composition of (Mg,Al), Ca Laves phase [2,4,8].



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

| | Miller indice Diffraction angle, 20/° | | | | angle, 20/° | | Miller indice | | | Diffraction angle, 20/° | |
|---|---------------------------------------|----|---|--------------------------------------|--------------------------------------|---|---------------|----|---|--------------------------------------|--------------------------------------|
| h | k | i | Ι | Mg-rich (a=5.96[Å] c=19.79[Å]) | Al-rich (a=5.84[Å] c=18.97[Å]) | h | k | i | I | 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 | 2 | 1 | -3 | 4 | 50.27 | 51.55 |
| 0 | 0 | 0 | 2 | 8.94 | 9.32 | 2 | 1 | -3 | 5 | 52.28 | 53.69 |
| 0 | 0 | 0 | 3 | 13.42 | 14.01 | 3 | 0 | -3 | 0 | 53.24 | 54.42 |
| 1 | 0 | -1 | 0 | 17.18 | 17.53 | 3 | 0 | -3 | 1 | 53.46 | 54.65 |
| 1 | 0 | -1 | 1 | 17.76 | 18.15 | 3 | 0 | -3 | 2 | 54.10 | 55.35 |
| 0 | 0 | 0 | 4 | 17.93 | 18.71 | 3 | 0 | -3 | 3 | 55.17 | 56.49 |
| 1 | 0 | -1 | 2 | 19.40 | 19.89 | 3 | 0 | -3 | 4 | 56.64 | 58.07 |
| 1 | 0 | -1 | 3 | 21.86 | 22.51 | 3 | 0 | -3 | 5 | 58.49 | 60.05 |
| 0 | 0 | 0 | 5 | 22.46 | 23.45 | 2 | 2 | -4 | 0 | 62.31 | 63.74 |
| 1 | 0 | -1 | 4 | 24.93 | 25.75 | 2 | 2 | -4 | 1 | 62.51 | 63.95 |
| 1 | 0 | -1 | 5 | 28.42 | 29.43 | 2 | 2 | -4 | 2 | 63.10 | 64.58 |
| 1 | 1 | -2 | 0 | 29.98 | 30.62 | 2 | 2 | -4 | 3 | 64.07 | 65.63 |
| 1 | 1 | -2 | 1 | 30.33 | 30.99 | 3 | 1 | -4 | 0 | 65.16 | 66.68 |
| 1 | 1 | -2 | 2 | 31.35 | 32.07 | 3 | 1 | -4 | 1 | 65.36 | 66.88 |
| 1 | 1 | -2 | 3 | 32.98 | 33.81 | 2 | 2 | -4 | 4 | 65.41 | 67.07 |
| 2 | 0 | -2 | 0 | 34.76 | 35.50 | 3 | 1 | -4 | 2 | 65.93 | 67.50 |
| 2 | 0 | -2 | 1 | 35.06 | 35.82 | 3 | 1 | -4 | 3 | 66.88 | 68.52 |
| 1 | 1 | -2 | 4 | 35.15 | 36.12 | 2 | 2 | -4 | 5 | 67.12 | 68.91 |
| 2 | 0 | -2 | 2 | 35.96 | 36.78 | 3 | 1 | -4 | 4 | 68.19 | 69.93 |
| 2 | 0 | -2 | 3 | 37.42 | 38.33 | 3 | 1 | -4 | 5 | 69.87 | 71.74 |
| 1 | 1 | -2 | 5 | 37.79 | 38.92 | 4 | 0 | -4 | 0 | 73.37 | 75.14 |
| 2 | 0 | -2 | 4 | 39.38 | 40.42 | 4 | 0 | -4 | 1 | 73.55 | 75.33 |
| 2 | 0 | -2 | 5 | 41.78 | 42.98 | 4 | 0 | -4 | 2 | 74.10 | 75.92 |
| 2 | 1 | -3 | 0 | 46.55 | 47.57 | 4 | 0 | -4 | 3 | 75.00 | 76.89 |
| 2 | 1 | -3 | 1 | 46.79 | 47.82 | 4 | 0 | -4 | 4 | 76.25 | 78.25 |
| 2 | 1 | -3 | 2 | 47.50 | 48.58 | 4 | 0 | -4 | 5 | 77.86 | 79.98 |
| 2 | 1 | -3 | 3 | 48.67 | 49.83 | | | | | | |

$\textbf{Table 4-5} \text{ Miller indices and calculated diffraction angles of (Mg,Al)}_2 Ca \text{ Laves phase.}$

次に, 同プリカーサにおける, 反応初期段階での α-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 α-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, α-Mg 母相中において Ca 原 子とAI原子の分布域はほぼ一致しており、特にα-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 α-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 AI 原子および Ca 原子は化合物形成に寄与して おらず, α-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 α-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 α-Mg の(1012)面におけるピーク位置を点 線で示した. 熱処理前には α-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AI原子の大半がα-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 α-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℃ 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(Mg,Al)。Caの生成によって α-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 α-Mg の(1012)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α-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.

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・表示等に一部変更を加えている. 同図によると、AI 原子を 4.7at%含む α-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 α-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 α-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 α-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 AI 原 子および Ca 原子が α-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 α-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, AI原子は熱処理前のプリカーサ中においてα-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AI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 AI 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、AI 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. AI 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 AI 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 AI 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(Mg,Al)2Ca 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).



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].

本節の最後に、CaO 粒子と α-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α-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 α-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α-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 α-Mg結晶構造解析による元素固溶挙動とAI-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 α-Mg母相に固溶し、その後、α-Mg母相中の固溶AI原子と反応することで、(Mg,AI)₂Caという 中間相を経て、Al₂Ca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。 ― 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Al₂Ca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, Al₂Caの生成は, CaO粒子の熱分解によるα-Mg母相へのCa原子の 供給量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AlpCaの生成挙動について、AI原子およびCa原 子の固溶によるα-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℃から625℃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, α-Mg母相の結晶構造(格子定数)に着目するため, XRDは20が47.4°~48.4°の範囲で実施 した. 前節にて述べたように, α-Mg母相へのAI原子およびCa原子の固溶量は, α-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Ca(1.97 Å)>Mg(1.60Å)>Al(1.43 Å)の順に小さくなることから[2,3], α-Mg母相へのAI原子の固溶量が増大するに伴ってα-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, α-Mg母相へのCa 原子の固溶量が増大するほどα-Mgの格子定数は大きくなり, XRDのピーク位置は低角側に

112

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α-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、AI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β 相(Mg17Al12)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α-Mg中におけるAI原子の固溶限は大きく増加する.そのため,β相 $(Mg_{17}AI_{12})$ の分解によって生じたAI原子が α -Mg母相に固溶することで、 α -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AIの固溶に起因してα-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α-Mgの(1012)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Al₂Ca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、Al2Caの生成に伴ってAI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α-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AI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α-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Al₂Caおよびα-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α-Mgに供給 される. そのため, 熱処理後のα-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AI原子と反応してAl₂Caや(Mg,Al)₂Caを生成するため, α-Mgに固溶 するAI原子は大きく減少する. その結果, CaO添加量によらず, α-Mg母相中におけるAI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α-Mgの(1012)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, α-Mg母相 中のAI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. --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, α-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B相がわずかに再析出していることによりAI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α-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、α-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α-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α-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α-Mgのピーク位置が低角側へシフトした事 象は,β相の再析出に伴うAI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Al₂Caが検出されていないことを踏まえると, Al₂Ca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).





Fig.4-15 Continued.



(c) TEM diffraction analysis of Area B in (b)



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、Al₂Caの生成とCaO粒子の熱分解に伴うα-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α-Mg(2θ=36.6°)とAl₂Ca(2θ=31.5°)の 回折ピークの積分強度を算出し、α-Mgの(1012)面のピーク位置に対してAl₂Ca/Mg値をプロットした結果をFig.4-17に示す.α-Mgのピーク位置とAl₂Ca/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、Al₂Caの生成挙動がα-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, AI原子の固溶量の減少はAl₂Ca生成の結果として生 じていることを踏まえると, Al₂Caの生成挙動は, CaO粒子の熱分解に伴うα-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α-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 α-Mg母相中へ供給されると, Al₂Ca等の化合物を形成する. なお, 上述の通り, α-Mg母相へ のCa原子の固溶量の増加とAl₂Ca等の化合物形成によるAI原子の固溶量の減少は, いず れもα-Mgのピーク位置を低角側にシフトさせる. そのため, α-Mgのピーク位置をもってα-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α-Mg母相へのCa原子の供給量とAl₂Ca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.



Diffraction peak degree of α -Mg (1 0 $\overline{1}$ 2) plane /°

Fig.4-17 Dependence of α -Mg diffraction peak degree on intensity ratio of Al₂Ca and Mg peaks in AZ61B precursors with CaO particles.

本節の最後に、α-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、α-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, β 相の分 解に伴うAI原子の固溶によってα-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°C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α-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°C~400°C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°Cから420°C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α-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, α-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°Cでのピーク 位置(20=48.16°)を基準とした場合、熱処理温度が420°C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°, 5.0vol%で0.16°, 7.5vol%で0.26°, 10.0vol%で0.36° 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°)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°Cではβ相が一部再析出していることに起因して,AI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°Cから420°C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

処理温度が420°C~500°Cの場合, α-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, α-Mg母相中に固溶していたAI原 子も十分に化合物形成に寄与したことにより, AI原子の固溶量も一定となったことが要因の ーつと考えられる.



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

4.4 AI-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,Al₂Ca生成反応の進行は,CaO粒子の熱分解に伴うα-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℃以下の熱処理でAl₂Ca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Al₂Ca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 Al₂Ca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Al₂Ca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Al₂Ca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Al₂Ca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, AI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10µm以上の棒状もしく は直径約1μm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, α-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Al2Ca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Al₂Caの生成が確認できる. このうち450℃で24hの熱処理を施した試料の

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2µm以下の微細なAl₂Ca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Al₂Ca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,Al₂Ca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).





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).



(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).

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AI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α-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α-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元素の検出量が大きい.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α-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α-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/AI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 関わらず概ねー定であるー方で、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/AI値(0.67~0.81)および(Mg+AI)/Ca値(およそ2)を, 3.2節においてTable 3-1に示したAI-Ca-Mg系化合物のCa/AIおよび(Mg+AI)/Ca値と比較すると、同化合物は

(Mg,Al)₂Ca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)₂Ca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/AI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)₂Ca はMg原子とAI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に 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)₂Ca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.



(a) Mapping 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-AI 合金における CaO の熱分解に伴う AI-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).

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、Al₂Caもし くは(Mg,Al)2Ca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α-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α-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α-Mgのピーク位置は点線で示すα-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AI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α-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20=47.78°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AI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α-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、α-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. β相の分解によって生じたAI原子がα-Ma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. α-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Al₂Ca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α-Mg母相へのCa原子の供給量がAl₂Ca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、Al₂Caを粒子状に固相合成でき ることが実証された.





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).

本節の最後に、Al₂Ca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α-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Al₂Caは生成し ておらず, α-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Al₂Ca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α-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α-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, α-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α-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α-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α-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α-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α-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α-Mg母相の直接的な接 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α-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Al₂Ca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α-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α-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α-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α-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Al₂Ca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α-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、α-Mg母相中の固溶Al原子と反応することでAl₂Caを生成する.その 際、CaO添加量によってα-Mg母相中へのCa原子の供給量が異なることに起因して、Al₂Ca 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、Al₂Caの他に(Mg,Al)₂Ca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Al₂Caから(Mg,Al)₂Ca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、Mg₂Ca、Al₂Ca、(Mg,Al)₂Ca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AI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、CaAl_{2-x}Mg_xの組成を有する化合物は、0≦x<0.24の範囲では立方晶系のC15型ラー ベス相であるAl₂Ca として存在し、1.51<x≦2.0の範囲では六方晶系のC14型ラーベス相で あるMg₂Ca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(Mg,Al)₂Ca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

134

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Mg2CaとAl2Caが共存するのに対し、0.8未満ではAl2Ca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Al₂Caが, 0.32 では(Mg,AI)₂Caが, 0.54では(Mg,AI)₂CaおよびMg₂Ca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Al2Caから(Mg,Al)2Ca, Mg2Ca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Al₂CaもしくはMg₂Ca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-AI二元系合金に換算した場合の組成(Mg-5.9at%AI), 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・表示等に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(Mg,Al)₂Caが安定して存在する一方で、 400°Cでは(Mg,Al)2Caは不安定となって分解し, Mg2CaおよびAl2Caが生成する. 同図(b)に 示すJanzら[6]の報告においても, (Mg,Al),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℃ではAl₂Ca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 (Mg,Al)2CaとAl2Ca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, Al₂Ca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)₂Ca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)₂CaとAl₂Ca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)₂CaとAl₂Ca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].



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



Fig.4-25 Continued.

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少 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少元素によ 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α-Mg母相 には4.70at%のAl原子が固溶しており、残りはβ相(Mg₁₇Al₁₂)およびAl₆Mn粒子として存在す る.しかしながら、上述したようにβ相(Mg₁₇Al₁₂)は熱処理初期段階において熱分解してα-Mg 母相に固溶すること、また、Al₆Mn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α-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].

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℃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α-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, α-Mg母相に固溶している周囲のAI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AI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(Mg,Al)2Ca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 α -Mg母相へ供給され、母合金の組成は図中の α -MgとAl₂Ca の安定共存領域に到達すると考えられる.しかしながら、Al₂Caが析出するためにはその領 域においてAI原子が約66.7at%, Ca原子が約33.3at%になるまでMg, AI, 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AI原子の一部がMg原子に置き換わった構造を 有する(Mg,Al)2Ca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α-Mg母相 中の固溶AI原子の拡散が進行し、(Mg,Al)2Ca中のMg原子と入れ替わることでFig.3-7に示し たようにAl₂Caが生成する. その際, 表面エネルギを最小化するため, その形状は粒子状とな る(c). ここで生成するAl₂Ca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 組成はFig.4-26におけるα-Mgと(Mg,Al)₂Caの安定共存領域に到達する. その際, Al₂Ca相 にCa原子が追加供給されることで相対的にAI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Al₂Caは安定相である(Mg,Al)₂Ca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α-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、α-Mg母相に固溶している周囲のAI 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、α-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α-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Al₂Ca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、α-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Al₂Ca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α-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.

140


第4章 Mg-AI 合金における CaO の熱分解に伴う AI-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 α -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 (Mg,Al)₂Ca intermetallics are formed as intermediate precipitates. (c) (Mg,Al)₂Ca are transformed into spherical Al₂Ca particles by the substitution of Al atoms for Mg atoms in (Mg,Al)₂Ca after a long heat treatment such as 24h.

第4章 Mg-AI 合金における CaO の熱分解に伴う AI-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 α -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 α -Mg matrix due to the lower distribution density of CaO particles. (d) Al₂Ca 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.

本節の最後に、各プリカーサを550℃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Al₂Caおよびα-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(Mg,Al),Caが, 2.5vol%の場合にはAl,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α-Mg母相の界面に はMgO被膜が形成されることに起因して、CaO粒子とα-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α-Mg とAl₂Caの共存領域に留まるため、Al₂Ca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α-Mgと(Mg,Al)₂Caの共存領域に到達するため、Fig.3-11 に示したよ うに(Mg,Al)2Ca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Mg,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-AI合金中におけるCaO粒子の熱分解を伴うAI-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α-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α-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AI元素とCa元素の高い親 和性ゆえに、α-Mg母相中に存在する固溶AI原子とCa原子の間には引きつけ合うカ が働くことで、AI原子もα-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(Mg,Al)₂Ca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α-Mg母相中に固溶しているAI原子が(Mg,Al)₂CaのMg原子 と置換されることにより、(Mg,Al)₂Caは粒子状のAl₂Ca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α-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α-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Al₂Ca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、Al₂Ca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-AI 合金における CaO の熱分解に伴うAI-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α-Mg母相に供給されるとAl₂Ca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Al₂Ca は(Mg,Al)₂Ca に相変態した. 2.5vol%CaO添加材では長時間の熱処理後にもAl₂Ca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(Mg,Al)₂Caが、 2.5vol%CaO添加材ではAl₂Ca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)₂Ca 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] Shahrad Amerioun, Sergei I. Simak, Ulrich Häussermann: Laves-Phase Structural Changes in the System CaAl_{2-x}Mg_x, Inorganic Chemistry, 42 (2003) 1467-1474.

[9] Yu Zhong, Jing Liu, Ron A. Witt, Yong-ho Sohn, Zi-Kui Liu: Al₂(Mg,Ca) phases in Mg–Al–Ca ternary system: First-principles prediction and experimental identification, Scripta Materialia, 55 (2006) 573–576. [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 Ca₈Al₃ 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 Ca₄Al₃Mg, 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. Wanga, 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. Ojiro, 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-AI 合金における CaO の熱分解に伴う AI-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Al₂Ca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Al₂Caあるいは (Mg,Al)2Ca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(CaO)に着目し、その固相分解を利用して微 細なAl₂Ca粒子を均一に分散する材料設計を検討した. 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Al₂Ca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, 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、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-AI合金中に分散したCaO粒子の熱分 解挙動について標準生成自由エネルギの計算に基づき熱力学的に考察した結果,α-Mg母 相へのCa原子の固溶現象を伴って,AI₂Ca金属間化合物とMgO酸化物が生成することを確

認した. その際, CaO粒子をMg-AI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 Al₂Ca粒子を均一に分散させた組織を実現した. また, Al₂Ca粒子の合成反応がCaO粒子の 熱分解によるα-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, Al₂Ca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Al₂Ca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Al₂Ca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、 α-Mg素地にはAI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 エ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 Al₂Ca 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Al₂Ca粒子はごくわずかであるため, 固相焼結では Al₂Ca 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.





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-AI 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 AI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 300~400µm 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 400µm 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(㈱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 (μ) 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. $100^{\circ}C$ (b) and $150^{\circ}C$ (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[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 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も,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 5µm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 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 Al₂Ca 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 Al₂Ca, 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 Al₂Ca および MgO の回折ピー クが同定される.他方、Al₂Ca の合成によって Mg₁₇Al₁₂(β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 Al₂Ca 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 Al₂Ca 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 Al₂Ca 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 Al₂Ca 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 α-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 10µm 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 Al₂Ca)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.5-11 SEM-EDS analysis result of AZ61B+10.0vol%CaO extruded material; SEM observation (a) and EDS analysis results (b).



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 α -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 /µm | 1.89 | 1.66 | 0.75 | 0.64 | 0.62 |

5.3 分散粒子およびAI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 Al₂Ca)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、Al₂Caの合成によって、α-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 α-Mg, β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 α-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.







Extruded direction

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 α -Mg grain size of AZ61B + MgO extruded |
|---|
| materials on MgO content. |

| MgO content (vol%) | 0 | 1.25 | 3.87 | 6.62 |
|--------------------|-------|-------|-------|-------|
| Grain size, d /µm | 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℃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. このことからも CaO 添加によって Al₂Ca 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(σ_v)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 カ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0.6~1.9µmの範囲であるため、d^{-1/2}値は23~41mm^{-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°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 0.4~1.3µm 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 [HV·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 Ovol%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.

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

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

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

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


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、Ovol%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. Ovol%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、Ovol%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 Ovol%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 Ovol%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℃ あるいはそれ以下である. その結果, 150℃ や 200℃ ではひ ずみエネルギ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、 Ovol%MgOも含めて良い線形性を示したと考えられる.他方,100℃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℃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 MgO1vol%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℃ 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 ではほどんど確認でき 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 (μ) 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).



(a) 0vol%MgO

(b) 1.25vol%MgO

(c) 3.87vol%MgO

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℃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°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が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°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)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 α-Mg, β 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 AI 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°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.



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) AI および Zn の固溶

AI 原子の α-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β相として存在する AI 原子を α-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 Al₂Ca 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 を評価できる. 先ず, 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 α-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 α-Mg のピークはいずれも高角側にシフトしている. これは α-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AI原子がα-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, β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 AI 原子が α-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 AI 原子が α-Mg 母相中に過飽和に固溶しているため, 200°C で 100h の事前熱処理を施すことでβ相が時効析出する.ここではβ相の影響を排除 し,AI 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β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°C で 30min 保持してもβ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 AI-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,AI 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°C で 25HV,150°C で 29HV,200°C で 26HV の上昇量を示す.Table 2-3 より AM60B の AI 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 AI 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.AI 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 AI の添加は Mg 合金の積層欠陥エネルギ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、AI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的に反発する傾向が報告されている[24]ことから、AI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 AI の固溶による強化作用がその固溶量に比例し, かつ AI 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.



at various temperatures.

Table 5-4 Effect of AI solid solution on Vickers micro hardness of Mg alloys at varioustemperatures 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°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°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℃ およ び 180°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℃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°C および 180°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℃ 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°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℃ 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℃ 以上では AM60B, AZ61B 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℃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AI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, AI 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 10µm 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°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, AI の固溶によって α-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、 α-Mg と SUS304 の 親和性を低下させ, 凝着の活性化エネルギ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 (μ) 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) Al₂Ca 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, 急冷凝固過程においてα-Mg の素地中に過飽和に固溶した AI 原子とCa 原子が Al₂Ca 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 Al₂Ca 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 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 Al₂Ca 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 1µm 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 α-Mg の平均結晶粒径は, AMX602 で 1.72µm, AZ31B で 1.64µm 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, Al₂Ca 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 Al₂Ca 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 Al₂Ca は 3.57vol%含まれる. AMX602 押出材の実測密度は 1.80g/cm³であり, この値と Al₂Ca の理 論密度(2.42g/cm³)[27]を用いて、Al₂Ca 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 Al₂Ca 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 Al₂Ca 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 Al₂Ca 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 α-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 Al2Ca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 Al₂Ca が 3.00vol%存在し、Al₂Ca に寄与しない 3.64wt%の AI 原子が α-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 AI 組成は 3.05wt%である. また, Fig.5-31 に示し た XRD 結果で β 相の存在が確認できないことから, ほぼすべての AI 原子が α-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 AI 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 α-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, Al₂Ca 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 Al2Ca 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 Al₂Ca 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, Al₂Ca 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 Al₂Ca dispersion on Vickers micro hardness of Mg alloys at various temperatures.

| Temperature, T /°C | RT | 100°C | 150°C | 200°C |
|-----------------------------|------|-------|-------|-------|
| Dispersion hardening | 0.70 | 3.04 | 2.94 | 2.96 |
| [HV/vol%Al ₂ Ca] | 2.78 | | | |

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°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°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°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°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℃ 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℃ 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°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℃ 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 Al₂Ca 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 Al₂Ca は金属結晶である α-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 α-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 α-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, α-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 (μ) 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 Al₂Ca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Al₂Ca)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、Al₂Ca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Al₂Ca, MgOお よびCaOの体積比率をV_{Al2Ca}、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.

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

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

ここでρは各化合物の密度[g/cm³], 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. ρ_{Ex}は各押出材 の密度[g/cm³]を表す.また, 測定したAl₂Ca相の体積比率を質量比率に換算することで, Al₂Caとして析出せずにα-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Al₂CaおよびMgOの生成量は増加しているが,密度が小さいAl₂Ca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,10.0vol%CaOでは ほぼすべてのAl原子がAl₂Caとして析出している.7.5vol%以下のCaO添加量ではAl原子の ー部は固溶しており,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Al₂CaおよびMgOの固相合成反応は,CaO粒子の熱分解に伴うα-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AI原子やCaO粒子が残留しており,またAl₂Caの生成量 も少ないと考えられる. 2.5vol% CaOにおけるAl2Ca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_{total}として示したAl₂Ca, 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β相を有しており、すべてのAI原子が母相に固溶していないが、SEM観察結 果によるとβ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ΑΙ 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α-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. ー例として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0.6~2.0µmの範囲で変化しており、前節のMqO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、Ovol%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.

第5章 CaO 粒子の熱分解を利用した Al₂Ca 粒子分散 Mg 基複合材料の高温特性

| | 1 | | | | | |
|------------|----------------------|--------------------|------------------|------------------|--------------------|-----------|
| Material | ρ_{Ex} | V _{Al2Ca} | V _{MgO} | V _{CaO} | V _{total} | solute Al |
| | [g/cm ³] | [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 |

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



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Al₂Ca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, AI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AIの 固溶量の積より計算した.なお、AIの固溶量は、基準材となるOvol%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, Ovol%CaOの硬さから, 公称組成で 6%のAI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, AI原子の固溶 による効果の占める割合(比率)が大きいが、CaO添加量が多くなると、Alとの反応により生 成したAl₂Ca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℃および150℃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℃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℃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, Al₂Ca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Al₂CaはMg合金の耐熱性を向上さ せることが知られており、Mg-AI合金に対してCaを2~5wt%添加した鋳造材において、Al₂Ca

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、Al₂Ca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が, 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を低下させるAI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℃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Al2Ca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も、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β相を含まず、AI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.β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β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β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Al₂Ca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Al2Ca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α-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α-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Al₂Ca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Al₂Ca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α-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Al₂Ca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, Al₂Ca および CaO 粒子の体積比率は多くなる反面, Al₂Ca の析出 によって α-Mg 母相中の AI 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 を乾燥状態下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、 MqO 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 MqO/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 Al₂Ca と SUS304 の親和性も, 金属結晶である α-Mg と比較して高くないと推測され, 5.3 節 において Al₂Ca 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, AI 元素の固溶によって α-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 α-Mg 素地への AI 固溶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 α-Mg 素地への Al 固溶量と, 5.2 節で説明した各押出材の摩耗 特性を比較すると、AIの固溶量が約 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, AI 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 AI 固 '溶量が約 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℃ 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 AI 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いがたい.以上の結果より、 α-Mg素地への AI 固溶量が CaO/AZ61B 複合押出材の摩耗形態を支配しており, AI 固溶量 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α-Mg母相へのAIの固溶による強化と、Al₂CaおよびCaO粒子の分散強化が 有効である.しかしながら、Al₂Ca相の析出はAI固溶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,Al₂Ca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,Al₂CaやCaOの分散強化と同時にAI元素の固溶によっ てα-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AI元素を多く含 むAZ91Dなどを採用することで,一定量のAI成分がα-Mg素地中に固溶した状態を維持しつ つ,Al₂Ca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,α-Mg素地中への一定量のAI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、Al₂Ca、MgO、CaOといった種々の粒子による分散強化、AI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Al₂Ca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Al₂Ca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、α-Mg素地 中へのAI元素の固溶量は低下した.α-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α-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, Al₂Ca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, Al₂Ca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Al₂Ca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、α-Mg素地へのAI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AI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AI2Ca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AI2Ca生成によるα-Mg素地中のへのAI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AI元素を 多く含むAZ91D合金などを採用することで、一定量のAI原子がα-Mg素地中に固溶 した状態においてAI2Ca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 AI, RE and Si element on the microstructure, mechanical and creep properties of Mg–AI alloys, Materials and Design, 30 (2009) 2372–2378.

[3] Tomasz Rzychoń, Andrzej Kiełbus, Jan Cwajna, Jarosław Mizera: Microstructural stability and creep properties of die casting Mg–4AI–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. Gökena: 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, ㈱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 組識と力学特性, 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, ㈱大洋堂 (2006).

[23] 平修二編:理論·設計 金属材料の高温強度, ㈱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(㈱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Al₂Ca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(CaO)粒子を添加し、その熱分解を利用して 固相合成によりAl₂Ca粒子を析出させることを試みた.さらに、析出するAl₂Ca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 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 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 CaO 粒子の固相熱分解を促し, 目的とする微細な Al₂Ca 粒子が均一に分散した Mg 基複合材料の創製を実現した. 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、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-AI 合金中において 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 ギ変化を計算することで, CaO の熱分解を伴う Al₂Ca 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 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 Al₂Ca 合成の反応挙動を解析するとともに, その結果を α-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 α-Mg 母相中における AI 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 Al₂Ca, MgO および CaO 粒子による 分散強化, AI 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 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 強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,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 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 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, Mg-AI 合金の耐熱性を改善する手法として, ①AI 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β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 La, Ceなどの 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 Ca の添加により硬質な Al₂Ca 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 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Mg合金AZ61Bへの添加粒子として安価なCaOに着目し、その固相熱分解により 微細な Al₂Ca 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 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 Al₂Ca 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 Al₂Ca 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、Al₂Ca 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 Al₂Ca 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、Al₂Ca 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 Al₂Ca 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、Al₂Ca 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、Al₂Ca と MgO

を生成することを確認した.反応初期段階では,α-Mg 固溶体の自由エネルギのうち主にエン 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α-Mg 母相に固溶した.一方,固溶限を超 える Ca 原子がα-Mg 母相に供給されると,熱力学的に非常に安定な Al₂Ca が生成すること により反応の標準自由エネルギ変化は負となり,本反応が熱力学的に起こりうる反応である ことを明らかにした.

第4章では、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α-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、先ず、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α-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AI元素とCa元 素の高い親和性ゆえに、α-Mg母相中に存在する固溶AI原子とCa原子の間には引きつけ合 う力が働くことで、AI原子もα-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(Mg.Al),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α-Mg母相中に固溶しているAI原子が(Mg,Al)₂CaのMg原子と置換されることによ り、(Mq,Al),>Caは安定なAl,>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, α-Μg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 α-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、α-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Al₂Ca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α-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 子の固溶量の増大とAI-Ca系化合物合成に伴うAI原子の固溶量の減少により,α-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,AI₂Ca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α-Mg母相に供給されると,まずAI₂Ca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AI₂Ca は(Mg,AI)₂Ca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AI₂Ca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 Al₂Ca 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、α-Mg 素地中への Al 原子の固溶量は低 下した.α-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 α-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AI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 Al₂Ca 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 Al₂Ca 析出量の増大が α-Mg 素地中の固溶 AI 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 AI 元素を多く含む AZ91D 合金などを採用することで、 一定量の AI 成分が α-Mg 素地中に固溶した状態を維持しつつ、Al₂Ca 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 Al₂Ca 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 Al₂Ca 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

- Junji Fujita, Junko Umeda, Katsuyoshi Kondoh: Synthesis of Al₂Ca 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, <u>Junji Fujita</u>, Junko Umeda, Hisashi Imai, Keitaro Enami, Masaki Ohara, Takanori Igarashi: Thermo-dynamic analysis on solid-state reduction of CaO particles dispersed in Mg-AI alloy, Materials Chemistry and Physics 129 (2011) 631-640.
- (5) <u>FUJITA Junji</u>, 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Al2Ca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付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 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 寺浦實様,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

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. 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の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

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