

ホウ化反応焼結法による
マグネシウム系複合材料の創製と機械的性質

工学・マネジメント専攻 楠瀬 智博
指導教員 須川 修身

論文著者：工学・マネジメント研究科
工学・マネジメント専攻
学籍番号： GH13702
氏名： 楠瀬 智博

目次

1. 緒論	6
1.1. 軽量金属材料	6
1.1.1. マグネシウム (Mg)	6
1.1.2. アルミニウム (Al)	7
1.1.3. チタン (Ti)	7
1.2. 合金	8
1.2.1. マグネシウム合金	8
1.2.2. アルミニウム合金	8
1.2.3. チタン合金	9
1.3. マグネシウム材料の製造方法	10
1.3.1. ダイカスト	10
1.3.2. 塑性加工	10
1.3.3. 粉末冶金法	10
1.4. ホウ素を含む化合物を添加したマグネシウム基複合材料	11
1.4.1. ホットプレス法による Mg-B 系, Mg-MgB ₂ 系および Mg-AlB ₂ 系複合材料	11
1.4.2. 常圧焼結による Mg-B 系, Mg-Metal-B 系, AZ91-B 系および ZK61-B 系複合材料	11
1.5. 本研究の目的	12
1.6. まとめ	13
1 章の参考文献	22
2. 緒論(Mg-9%Al)-13%B ₄ C 系複合材料	24
2.1. 緒言	24
2.2. 材料の強化機構	25
2.3. 試料および実験方法	27
2.3.1. 原料	27
2.3.2. 製造方法	27
2.3.3. 組織観察および分析	33
2.3.4. 密度の測定	34
2.3.5. 機械的性質の測定	35
・ロックウェル硬さ	35
・曲げ強さ	36
2.4. Mg-9%Al 系複合材料	37
2.4.1. 密度	37
2.4.2. 組織観察	37
2.4.3. 機械的性質	37
2.5. (Mg-9%Al)-13%B ₄ C 系複合材料	46
2.5.1. 密度	46
2.5.2. 組織観察	46
2.5.3. 機械的性質	46

2.6.	粉末のメカニカルアロイング処理	58
2.6.1.	メカニカルアロイング粉末の顕微鏡写真.....	58
2.6.2.	メカニカルアロイング粉末のマイクロビッカース硬さ.....	58
2.7.	(Mg-9%Al)-13%B ₄ C系複合材料メカニカルアロイング材	61
2.7.1.	密度	61
2.7.2.	組織観察	61
2.7.3.	機械的性質	61
2.8.	結言	70
2章の参考文献	71
3.	(Mg-9%Al)-6.8%B系複合材料	72
3.1.	緒言	72
3.2.	試料および実験方法	73
3.2.1.	原料	73
3.2.2.	製造方法	73
3.2.3.	組織観察, 分析および機械的性質の測定.....	73
3.3.	(Mg-9%Al)-6.8%B系複合材料の実験結果	75
3.3.1.	密度	75
3.3.2.	組織観察	75
3.3.3.	機械的性質	75
3.3.4.	結言	85
3章の参考文献	87
4.	総括	88
4.1.	結論	88
投稿論文および学会発表	89
謝辞	90

Fabrication and Mechanical Properties of Sintered Mg-Al-B₄C and Mg-Al-B Composites

Tomohiro KUSUNOSE

Abstract

The purpose of this study is to carry out the development of a new material having excellent specific strength. Mg is the lightest practical metallic materials, so that the author decided to improve the mechanical properties of Mg by composite with other elements by a powder metallurgy method. Mg has both excellent vibration absorption property and specific strength and, nevertheless, of which alloy is less practical use than Al alloy. Because Mg is ignitable easily, and has insufficient mechanical properties.

Mg can be improved the strength by alloying with other metals. Al is expected improvement in mechanical properties by the solution of strengthening which was selected as an alloying element. Also, Mg can be improved the mechanical properties by composite of B₄C and B which are selected as an addition of particles. Because, B₄C has a hardness behind to the Diamond and cBN (cubic boron nitride). B is expected improvement of the retention of sintered shape and mechanical properties by the well known boride reaction.

From these above, the aim of this study was the development of Mg-Al-B₄C and Mg-Al-B having high hardness and high strength by improvement of manufacturing method.

The first chapter reviewed for the lightweight metals and methods of manufacturing Mg alloy. The author determined composition and sintering method of Mg composite material produced in this study by the consideration of previous researches.

The second chapter treated Mg-Al-B₄C composite. This composite was prepared by the powder metallurgy method. The composition of the sample was (Mg-9%Al) -13%B₄C. The sample powder was mixed by different method: wet-mixed, mechanical alloyed. The mixed powder was hot pressed at different temperatures: 688 K, 748 K. The sintered sample was resintered by the Pressureless sintering method, and followed by resintered temperature with the controlled temperature at around 773~973 K. The new composite material has following appearances and performances:

- 1) High strength was exerted by addition of B₄C as reinforcing particles.
- 2) The sample of (Mg-9%Al) -13%B₄C which was mechanical alloyed by the hot-pressed at 748 K followed by resintered at 833 K, showed the bending strength of 603 MPa and the Rockwell hardness of 117 HRH.

The third chapter treated Mg-Al-B composite. This composite was prepared by the powder metallurgy method. The composition of the sample was (Mg-9%Al) -6.8%B. The sample powder was mixed by mechanical alloying. The mixed powder was hot pressed at 748 K. The sintered

sample was resintered by the Pressureless sintering, and resintered temperature was controlled at around 873~1073 K. The new composite material has following appearances and performances:

- 1) High strength was exerted by addition of B as reinforcing particles.
- 2) Mechanical alloyed (Mg-9%Al)-6.8%B by hot-pressed at 748 K followed by resintered at 1043 K, showed the bending strength of 621 MPa and the Rockwell hardness of 116 HRH.

The fourth chapter summarized this study. The followings were revealed:

- 1) Sintering property is improved by the two-steps sintering with a combination of the pressure sintering and the liquid phase sintering.
- 2) Occurrence of dendrite can be suppressed by mechanical alloying. Therefore, mechanical properties can be improved.
- 3) Strengthening mechanism of Mg-Al-B₄C is a solid solution strengthening by Al, and a dispersion strengthening by B₄C.
- 4) Strengthening mechanism of Mg-Al-B is a solid solution strengthening by Al, and a precipitation hardening by MgB₂.

Clues for the development of high-strength Mg composite material has been found.

1. 緒論

本研究の目的は比強度に優れた材料の開発を行うことである。最も軽い実用金属材料であるマグネシウムに着目し、粉末冶金法により他元素と複合化することによってマグネシウムの機械的性質を向上させることとした。

マグネシウムは比強度に優れ、振動吸収性に優れるといった特徴がある。しかし、アルミニウムと比較するとマグネシウムの実用化は進んでいない。理由として、マグネシウムは発火性があることと機械的性質が不十分であることが挙げられる。そのため、マグネシウム材料の機械的性質の改善は重要であると言える。金属材料の強度を向上させる方法として、他の金属元素との合金化がある。マグネシウム合金に使用される金属元素は用途によって様々であるが、本研究ではマグネシウム合金の合金元素として一般的な金属であり、機械的性質の向上が見込めるアルミニウムを選択した。

金属材料の強度を向上させる方法としては、粉末冶金法による複合材料も挙げられる。粉末冶金法は原料粉末を加圧成形して焼結するため、比重や融点の差により溶解法では不可能な組成でも作製できる。粒子分散複合材料では添加粒子としては高硬度のものが好ましく、酸化物や窒化物、炭化物が使われることが多いが、ホウ素やその化合物も研究されている。また、マグネシウムおよびマグネシウム合金で液相焼結を行う場合にホウ素を添加することで、液相のマグネシウムとホウ化反応が起きることにより焼結形状の保持性および機械的性質が向上することが報告されている。しかし、マグネシウム粉末は燃焼や爆発の危険があるため、工業化にはさらなる機械的性質の向上が必要である。そこで本研究では、ダイヤモンドやcBN（立方晶窒化ホウ素）に次ぐ硬さを持つ B_4C （炭化ホウ素）とホウ化反応による焼結形状の保持性および機械的性質の向上が見込めるB（ホウ素）を添加粒子として選択した。

以上のことからMg-Al- B_4C 系およびMg-Al-B系複合材料について実験的に作製方法の改良を進め、高い硬度・高い強度を持つ材料の開発を行なう事とした。

1.1では代表的な軽量金属材料としてマグネシウム、アルミニウムチタンについて、1.2ではそれらの代表的な合金の組成と特徴について、1.3ではマグネシウム材料の製造方法について、1.4ではホウ素およびホウ素を含む化合物を添加したマグネシウム基複合材料の先行研究について述べた。

1.1. 軽量金属材料

環境問題やエネルギー問題などを抱える現代において、燃費の向上および二酸化炭素排出量削減は急務である。これらの解決策として移動用構造部材の軽量化がある。特に自動車の場合には軽量化によって燃費向上が見込める。また、携帯電話やノートパソコンなどでは利便性の向上のために軽量化が成されている。強度を保ちつつ軽量化するためには製品を構成する材料を比強度に優れた材料に変更することが考えられる。従って、比強度に優れた材料の開発は重要であると言える。軽量金属材料としてはマグネシウム、アルミ、チタンが挙げられる。

1.1.1. マグネシウム (Mg)

マグネシウムの性質として、比重は 1.74 g/cm^3 であり、実用金属材料中、最も軽い金属である。これは鉄の約四分の一、アルミニウムの三分の二に相当する。マグネシウムは空気中で酸化しやすい物質であり、単体では強度および耐食性に乏しい金属である。しかし、アルミニウムや亜鉛を用いて合金化することによって強度やその他の機械的性質を向上させることができ、耐食性も改善させることが可能で

ある [1]. マグネシウムの結晶構造は六方最密充填構造(hcp)である. 六方最密充填構造はすべり面が限定されているため, マグネシウムは冷間での塑性加工が困難であるが, 高温では非底面すべりの活動が容易になりすべり係が増大し, 大きな塑性加工が可能になるという特徴を持つ [2].

次に資源面について, マグネシウムは酸素との結合力が強く還元抽出に多量のエネルギーを要するものの, 金属元素の中で, 地殻中に存在する量が鉄に次いで第三位である上に, 原料は炭酸塩鉱物である白雲石 (dolomite; $MgCO_3 \cdot CaCO_3$) や海水であり, 広く分布している. そのため資源面では恵まれた物質であるといえる. マグネシウムの精錬法としては白雲石や菱苦土鉱 (magnesite; $MgCO_3$) を原料とした熱還元法, 海水等に含まれる $MgCl_2$ を原料とした電解法がある [3].

マグネシウムはアルミニウム合金の主要な合金成分として使用されており, かつては添加元素としての用途が主であったが, 近年は工業材料としての用途も増えてきた.

Fig.1.1-1 に日本におけるマグネシウムの, Fig.1.1-2 にアルミニウムの需要の推移を示す. マグネシウムの需要は年々伸びていて 2006 年の時点で 5000 トン近い需要となっている [4]. マグネシウム合金は主にその軽量性や振動吸収性などの利点からオイルパン, ステアリングホイールやエアバックケース等の自動車部品, ノートパソコンや携帯電話の筐体等に利用されている [5]. また, 自転車の場合では当初, マグネシウムフレームは高級車にのみ採用されていたため, 高価な印象が強かった. しかし現在では比較的安価なものも製造されている. しかし, アルミニウムと比較するとマグネシウムの需要は少なく [6], 実用化が遅れていると言える. 理由としてマグネシウムは発火性があることと機械的性質が不十分であることが挙げられる. 以上のことから, 高強度・高機能性合金の開発は重要であると考えられる.

1.1.2. アルミニウム (Al)

アルミニウムは原子番号 13 の金属元素であり結晶構造は面心立方(fcc)構造である. 比重は 2.70 で, これは鉄の約三分の一に当たる軽い金属であり, 比強度に優れる. 空気中において酸化しやすい物質であるが緻密で安定な酸化皮膜を形成するため耐食性が良い. また, アルミニウムは非磁性体であるため磁場の影響を受けない. 導電性が良く重量あたりの電気伝導率は銅の 2 倍である. 熱伝導率が高く, 鉄の 3 倍である. そのため熱交換装置などに使われている. 無害無臭である. 低融点で湯流れが良く casting しやすい. 塑性加工も容易である. 新地金製造の 3% のエネルギーで再生できる. [7]

さらに, アルミニウムは様々な他元素と合金系を形成し, 多様な特性の材料を得ることができる. そのため, 今日ではアルミニウム合金は建築, 自動車, 電気通信, 包装容器などの多様な分野で利用されている.

1.1.3. チタン (Ti)

チタンの比重は 4.54 g/cm^3 であり, 鉄の約 1/2 の値である. また, 融点は 1941 K と高く, 熱膨張率も小さい. さらに, 機械的性質および耐食性に優れる金属である. チタン合金は比強度および耐熱性に優れるため, 航空機や発電機の部品や建築材料, スポーツ用品など, 幅広く利用されている. 付着物が除去しやすい, 水素を吸収しやすいといった特徴から機能性材料としての用途もある.

1.2. 合金

マグネシウムに限らず純金属は強度が低いため構造材料に適さない。しかしこの問題は、他の金属元素を添加して合金化することで解決できる。

1.2.1. マグネシウム合金

マグネシウム合金に用いられる代表的な金属元素は Al, Zn (亜鉛), Mn (マンガン), Zr (ジルコニウム) である。Table 1.2-1 に casting マグネシウム合金の組成および機械的性質を示す [8]。casting マグネシウム合金では casting 性と強度の向上のために Al および Zn, 結晶粒微細化のために Zr, 耐熱性の向上のために希土類元素 (RE) が添加される。diecast マグネシウム合金では Al, Mn, Zn, Si (ケイ素), 希土類元素が添加されている。Mn は耐食性の改善, Si は casting 性, 耐熱性およびクリープ強度の改善が見込める。用途としては以下のように分類される。高い強度と耐食性が求められる一般構造用合金としては, Mg-Al 系, Mg-Al-Zn 系がある。代表的なものは AZ91(Mg-9%Al-1%Zn) であり, 最も広く利用されているマグネシウム合金である。高い機械的性質を持つ高力合金としては Mg-Zn-Zr 系, Mg-Cu-Zn 系が用いられる。ZK61A 合金(Mg-6%Zn-0.7%Zr)は casting 用の実用マグネシウム合金の中で最も高い強度を持つ。耐熱合金としては Mg-RE-Zr 系, Mg-Zr-RE-Ag 系, Mg-Y-RE 系, Mg-Al-Si 系, Mg-Al-RE 系などがある。マグネシウム制震合金としては Mg-Mn 系がある。Table 1.2-2 に展伸用マグネシウム合金の組成および機械的性質を示す [8]。展伸用マグネシウム合金では Mg-Al-Zn 系, Mg-Zn-Zr 系, Mg-Mn 系など, casting 用合金と似た組成のものが用いられる。casting 用合金と比較して, 展伸用合金では加工性を高めるために添加量が少なくなっているのが特徴である。

マグネシウムは燃えやすいという特徴を持つ金属であるため, エンジン等の高温部分では用いられていない。しかし近年, 難燃性マグネシウム合金の研究が進んでいる。市販の AZ91 合金に Ca を添加することで発火温度が向上することが発見され [9], Ca 添加マグネシウム合金は難燃性合金として注目されている。また, 沸騰が始まっても発火しない不燃性マグネシウム合金も開発されている [10]。

1.2.2. アルミニウム合金

アルミニウム合金に用いられる代表的な金属元素は Mn, Si, Mg, Cu (銅), Zn である。展伸材用合金は添加元素により 7 種類に分類される [11]。1000 系(純 Al)は耐食性・加工性・溶接性に優れるが強度が低いため構造用部材に適さない。2000 系(Al-Cu 系)は機械的性質に優れるが, Cu を含むため耐食性および溶融溶接性は他の合金に劣る。代表的なものはジュラルミン(2017 合金), 超ジュラルミン(2024 合金)であり, 航空機に用いられる。3000 系(Al-Mn 系)は Mn を添加することで加工性および耐食性を維持したまま強度の向上させた合金である。強度の向上のため Mg を約 1% 添加した合金もある。4000 系(Al-Si 系)は Si を多く含む合金で, 溶融温度が低い 4343 合金や耐熱性および耐摩耗性に優れる 4032 合金がある。5000 系(Al-Mg 系)は強度および耐食性に優れた合金である。Mg の添加量が多いほど強度が高くなるが応力腐食割れが発生しやすくなる。6000 系(Al-Mg-Si 系)は熱処理によって金属間化合物 Mg_2Si を析出させた析出強化合金である。強度および耐食性に優れ, 応力腐食割れが発生しにくい。7000 系(Al-Zn-Mg 系)はアルミニウム合金中, 最も強度が高い合金である。Cu を添加した超々ジュラルミン(7075 合金)は航空機やスポーツ用品に使用されている。また, これらの分類に含まれない合金は 8000 系合金と呼ばれる。2000 系, 5000 系, 7000 系などの高強度合金に Li を添加した低密度・高剛性合金や粉末冶金合金が分類されている。

鑄造用の合金は鑄造性が良好な Al-Si 系ベースの合金が多く使われている。

1.2.3. チタン合金

チタンを強化する目的に添加される元素としてまず、O, N, C, Fe, H が挙げられる。特に、O と Fe がよく用いられ、これらを侵入型固溶させた材料は厳密には合金であるが慣用的に工業用純チタンに分類される。工業用純チタンに耐食性の向上を目的に Pt, Pd, Ru, Mo, Ni, Co, Cr を添加した耐食合金も慣用的に改良型工業用純チタンに分類される。

チタン合金は結晶構造から HCP 構造を持つ α 相からなる α 合金、常温で BCC 構造を持つ β 相からなる β 合金、 α 相と β 相からなる $\alpha+\beta$ 合金に分類される [12]。 α 相安定化元素としては Al が挙げられ、固溶強化による高強度化が行なわれる。代表的な α 合金としては、Al の次に固溶強化能が高い Sn を添加した Ti-5%Al-2.5%Sn がある。 $\alpha+\beta$ 合金は β 単相域から焼き入れによりマルテンサイト変態する合金、または、拡散変態により α 相が生成する合金である。室温では α 相が主相であるため α 相安定化元素を添加し、さらに二相合金化による強化のために β 相安定化元素を添加することが多い。代表的なものとしては Ti-6%Al-4%V が挙げられる。 β 合金は β 単相から焼き入れた際にマルテンサイト変態せず、bcc の β 相がほぼ 100%残留した合金である。

1.3. マグネシウム材料の製造方法

1.3.1. ダイカスト

ダイカストとは溶融金属を精密な金型に圧入することにより生産する鑄造方式の一種である。寸法精度が高く、強度に優れ、大量生産に適している。代表的なマグネシウム合金は AZ91 である。

1.3.2. 塑性加工

ビレットは展伸加工に用いられる材料である。ビレットには耐食性低下の原因となる不純物の混入の低減や、塑性加工性の向上のために結晶粒の微細化が求められる。マグネシウム合金ビレットは鑄造法により製造され、AZ 系合金がよく使われている。

圧延加工はロールという円筒形工具間に金属材料を通過させ圧縮変形により板厚を薄くする加工である。マグネシウム合金では冷間圧延に適さないため、473 K 以上の熱間圧延が行なわれている。

押し出し加工はビレットを圧縮し、ダイスと呼ばれる金型から押し出し、必要な形状の断面を形成する製造方法である。

1.3.3. 粉末冶金法

マグネシウム合金の製造はダイカスト法によるものが多いが、粉末冶金法によって鑄造材を超える強度を持ったマグネシウム合金が開発されている [13]。

粉末冶金法は原料粉末を加圧成形し、高温で焼結することにより生産する方法であり、以下に示すような利点がある。(1)溶解法と比べて低い温度で高融点の材料を製造できる、(2)溶解法では分離してしまう材料の組み合わせでも製造できる、(3)高純度の材料がとれる、(4)溶解法では得られないような性能の合金が製造できる、(5)大量生産に適する、(6)原料歩留まりがよいといった特徴を持つ。特に、製造温度が低くて済むことは結晶粒の成長を抑えられるため微細な組織を得る上で有利な点である。また、粉末冶金法によって製造される複合材料の一つとして粒子分散型強化合金があり、これは添加した微細粒子によって転位の移動を抑制する強化機構を持つ材料である。SAP(sintered aluminum powder) 合金の開発以降、粒子分散強化合金の研究が行われてきた。これはアルミニウム粉末を圧縮成形し焼結することによりアルミニウム基地中に Al_2O_3 を分散させた分散強化合金である [14]。複合材料はミクロ的には材料固有の性質を維持しながら他の材料と混ざり合うことにより特有の性質を示す材料である [15]。作製するには適切な条件を選択する必要がある。例えば、過焼結となると界面での反応が進み界面が不明確になり繋がって強化機構が失われてしまう。また、添加粒子については高温において安定なものが好ましい。主に酸化物 [16]や窒化物、炭化物 [17]が使われることが多いが、最近ではホウ化物も研究されている [18], [19]。ホウ化物は高融点かつ高硬度であり、熱や電気の良導体であるといった優れた特性を持っているため様々な分野で応用が検討されている。マグネシウム基複合材料においては AlB_2 や MgB_2 を添加した高硬度 Mg-ホウ化物系複合材料 [20]や B_4C を添加した Mg- B_4C 系複合材料 [21]が開発されている。メカニカルアロイング法を組み合わせた手法も研究されていて、マグネシウム材料では、 Al_2O_3 [16]や SiO_2 [22]を分散させた合金が開発されている。

1.4. ホウ素を含む化合物を添加したマグネシウム基複合材料

ホウ素およびホウ素を含む化合物は融点が高いものが多く熔融法では困難であるため、粉末冶金法が適している。分散強化を狙い B (ホウ素) または B を含む化合物を添加したマグネシウム基複合材料としては、Mg-B 系、Mg-MgB₂ 系、Mg-AlB₂ 系、Mg-B₄C 系が研究されている。また、材料の強化機構については 2 章で記述する。

1.4.1. ホットプレス法による Mg-B 系、Mg-MgB₂ 系および Mg-AlB₂ 系複合材料

マグネシウムに B、MgB₂、AlB₂ を添加し、ホットプレス法での固相焼結により作製した粒子分散強化型複合材料の機械的性質について述べる。焼結温度は 853 K、保持時間は 30min、焼結圧力は 60MPa である。Fig.1.4-1 に Mg-B 系、Mg-MgB₂ 系、Mg-AlB₂ 系における添加粒子の添加量と相対密度の関係を、Fig.1.4-2 に添加量と曲げ強さの関係を、Fig.1.4-3 に添加量と引張り強さの関係を、Fig.1.4-4 に添加量とロックウェル硬さの関係を示す。Mg-B 系、Mg-MgB₂ 系、Mg-AlB₂ 系については添加粒子の添加量の増加に伴い曲げ強さ、引張り強さおよび硬さが増加する。しかし、添加量が 30vol% 以上になると密度が低下し、それに伴い曲げ強さおよび引張り強さが低下する。特に Mg-15vol%AlB₂ は曲げ強さ 406MPa、引張り強さ 254MPa であり、実用マグネシウム材と同等の強度を持っている [20]。

1.4.2. 常圧焼結による Mg-B 系、Mg-Metal-B 系、AZ91-B 系および ZK61-B 系複合材料

マグネシウムおよびマグネシウム合金 (AZ91 および ZK61) では B を添加し液相焼結を行うことで機械的性質が向上する。Fig.1.4-6 に AZ91-B 系の XRD の結果を示す。Mg に B を添加することで MgB₂ が生成され焼結性が向上する。

Fig.1.4-6 に Mg-B 系における B の添加量と相対密度および曲げ強さの関係を、Fig.1.4-7 に添加量とロックウェル硬さの関係を示す。焼結温度 913 K の試料では、B の添加量の増加に伴い相対密度が低下する。しかし、焼結温度 1023 K では添加量の増加によって相対密度が向上し、それに伴い機械的性質も向上する。Mg-B 系において最も優れた機械的性質を示したのは Mg-6vol%B、焼結温度 1023 K の試料であり、曲げ強さ 210 MPa を示した。

Fig.1.4-8、Fig.1.4-9、Fig.1.4-10 に AZ91-B 系および ZK61-B 系における B の添加量に対する相対密度、曲げ強さ、ロックウェル硬さをそれぞれ示す。AZ91-B 系および ZK61-B 系においても B の添加によって相対密度および機械的性質の向上が見られる。

Fig.1.4-11 に Mg-Metal-B 系における添加金属元素の添加量と曲げ強さの関係を示す。Mg-B 系に第二添加金属を加えた Mg-Metal-B 系 (Metal : Al, Ti, Zr) では Mg-Al-B 系が曲げ強さおよび硬さにおいて最も優れた性質を示した。これは Ti および Zr では共晶温度が高く、液相が十分に発生しないため、緻密化が行われなかったためである。また、摩耗特性については B 無添加の焼結体より優れ、耐食性についてはダイカスト材の AZ91D と同程度である [23]。

以上のように、マグネシウムにホウ素およびホウ素を含む化合物を添加することで機械的性質が向上し、最も利用されている実用マグネシウム合金である AZ91 を超える強度を持つ材料を作製できる。しかし、粉末冶金法によるマグネシウム材料は未だ実用化されていない。理由として、マグネシウムの発火性が挙げられる [24]。特に、粉末状態では爆発・燃焼を起こし易く危険であり、安全面での投資リスクが高い。このことから、粉末冶金法によるマグネシウム材料が実用化されるためには更なる機械的性質の向上が必要であると言える。

1.5. 本研究の目的

本研究の目標は、粉末冶金法による高強度のマグネシウム系複合材料の作製である。先行研究により、マグネシウムに **B** および **B** を含む化合物を添加し、ホットプレス法で作製することで高い密度の焼結体を得ることができることが分かっている [20]。また、液相焼結を行うことで焼結体の緻密化や MgB_2 等の反応生成物による析出強化が期待できる。以上のことを踏まえ、本研究ではマグネシウムにマトリックスの強化を狙い、固溶強化および析出強化による機械的性質の向上が見込める **Al** を添加した。分散強化による機械的性質の向上を目的とした添加粒子には、ダイヤモンドや **cBN** (立方晶窒化ホウ素) に次ぐ硬さを持つ B_4C (炭化ホウ素) とホウ化反応による焼結形状の保持性および機械的性質の向上が見込める **B** (ホウ素) を選択した。以上のことから **Mg-Al-B₄C** 系および **Mg-Al-B** 系複合材料について実験的に作製方法の改良を進め、高い硬度・高い強度を持つ材料の開発を行なう事とした。

焼結方法についてはホットプレス法による固相焼結と常圧焼結による液相焼結を組み合わせた2段焼結による高強度合金の作製を試みた。さらに、**B** を含む化合物を添加したマグネシウム基複合材料についてメカニカルアロイング法を組み合わせた粉末冶金法の研究はまだされていないため、メカニカルアロイング法を組み合わせて作製を試みた。そして、その焼結条件と焼結体の組織および機械的性質の関係を調べ、どのような焼結条件で高強度・高機能性合金の開発が可能かについて検討した。

本研究での組成は **(Mg-9%Al)-13%B₄C** (10vol%B₄C), **(Mg-9%Al)-6.8%B** (6vol%B) とした。Al の添加量は実用合金である **AZ91** に倣った。強化粒子の添加量は先行研究を踏まえ、曲げ強さが高くなる体積濃度 (vol%) を基準に決定した。これは、分散強化が強化相の分散や体積に依存するためである。焼結方法はホットプレス法による加圧焼結と常圧焼結での液相焼結を組み合わせた二段焼結を行った。先行研究によるとホットプレス法および液相焼結は焼結体の高強度化に有効であったが、両者を比較するとホットプレス法の方がより高強度の焼結体を得ることができた。しかし、本研究で作製する材料ではマグネシウムにアルミニウムを添加するため、融点降下が発生する。そのため、ホットプレス法では焼結温度を下げなければならず、焼結が不十分になることが考えられる。そこで、ホットプレス後に常圧で液相焼結を行うことで焼結性の改善を図った。

Table 1.5-1 に主な焼結法方とその特徴を示す。焼結には様々な手法があるが大きくは無加圧焼結法と加圧焼結法の二つに分けられる。一般に加圧焼結法は無加圧焼結法と比べ寸法が限られる反面、高い強度が得やすいといった傾向がある [18]。本研究では高強度を得ることを目的として熱間加圧焼結法 (ホットプレス法) で焼結を行った。また、ホットプレス法のみでは焼結が不十分であったため、ホットプレス後に常圧での液相焼結を行った。

1.6. まとめ

1 章では軽量金属であるマグネシウム、アルミニウム、チタンおよびそれらの合金について概説した。マグネシウム合金の製造方法としてダイカスト、塑性加工、粉末冶金法の特徴を概説した。また、ホウ素およびホウ素を含む化合物を添加したマグネシウム基複合材料についての先行研究を踏まえ、相対密度の低下が見られず、曲げ強さおよび引張り強さが高くなる作製条件を工案して、本研究で作製するマグネシウム複合材料の組成および焼結方法を決定した。

2 章では、Mg-Al-B₄C 系複合材料を作製し、組織観察および機械的性質の測定を行ない、焼結条件との関係を、特に機械的性質の向上と分散強化を目指し、以下の二つの点から実験的に明らかにする事とした。添加粒子は①固溶強化および析出強化による機械的性質の向上が見込めるアルミニウムと、②ホウ化反応による焼結形状の安定性向上と分散強化を狙い B₄C を選択した。合金組成は Mg-9%Al および (Mg-9%Al)-13%B₄C とした。

実験によって得られた焼結体について光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡 (SEM) による組織観察、エネルギー分散型 X 線分析 (EDS) および X 線回折 (XRD) による分析、アルキメデス法による密度の測定、機械的性質の測定としてロックウェル硬さ試験と三点曲げ試験を行なった。

Mg-9%Al と (Mg-9%Al)-13%B₄C の両方ともホットプレスによる加圧焼結のみでは焼結が不十分であった。そのため、ホットプレス後に常圧で再焼結を行う加圧焼結と液相焼結を組み合わせた二段焼結を行なった。加圧焼結後に高温で常圧焼結を行うことで加圧焼結の際に残った焼結体の隙間に液相が入り込むことで緻密化される。曲げ試験による焼結体の破断面に大きく成長したデンドライト組織が確認された。そこで、原料粉末のメカニカルアロイング処理を試みた。その結果、(Mg-9%Al)-13%B₄C において B₄C が強化粒子として作用し、分散強化がなされること、粉末のメカニカルアロイングおよび二段焼結法が機械的性質を向上させる上で有効な手法であることが明らかとなった。

3 章では Mg-Al-B 系複合材料について述べた。Mg-Al-B₄C 系では高強度化に成功したが、ホウ化反応が発生しなかった。そこで、B₄C の代わりに B を添加した Mg-Al-B 系について実験を行なった。2 章の結果を踏まえ、粉末のメカニカルアロイング処理を行い、焼結方法は二段焼結法で行った。ホットプレス温度は 748 K である。測定項目は 2 章と同じである。その結果、(Mg-9%Al)-6.8%B において MgB₂ による析出強化がなされること、ホウ化反応により高強度の焼結体を得ることができる焼結温度の範囲が広がることが明らかとなった。

4 章は本研究のまとめである。本研究を通して、Mg-Al-B₄C 系および Mg-Al-B 系複合材料において加圧焼結と液相焼結を組み合わせた二段焼結により焼結性が改善すること、粉末のメカニカルアロイングによりデンドライトの発生が抑制でき、機械的性質が向上することが明らかとなった。Mg-Al-B₄C 系複合材料では Al の固溶強化および B₄C の分散強化によって、Mg-Al-B 系複合材料では Al の固溶強化およびホウ化反応により生成した MgB₂ が析出することで機械的性質が向上することが明らかとなった。

この事から高強度マグネシウム複合材料の開発について端緒が開かれた。

Table 1.2-1 Mechanical properties of typical magnesium alloy castings.

合金名		標準化学組成 (mass%)	質別	引張り強さ (MPa)	耐力 (MPa)	せん断強さ (MPa)	伸び (%)	硬さ (HR)
ASTM	JIS							
AE42	-	Al 4.0, RE 2.7, Mn 0.13	F	230	145	-	10	60
AM100A	MC5	Al 10.0, Mn 0.1 (Cu 80ppm, Ni<100ppm)	F	140	70	126	-	-
			T4	240	70	137	6	-
			T6	240	110	147	2	69
AM20A*	MDC5	Al 2.1, Mn 0.1 (Cu 80ppm, Ni<10ppm, Fe<40ppm)	F	210	90	-	20	45
AM50A*	MDC4	Al 5.0, Mn 0.13 (Cu 100ppm, Ni<20ppm, Fe<40ppm)	F	210	150	-	10	60
AM60A*	MDC2A	Al 6.0, Mn 0.13 (AM60B:Cu<100ppm, Ni<20ppm, Fe<50ppm)	F	220	130	-	8	65
AM60B*	MDC2B							
AS21*	MDC6	Al 2.2, Mn 0.1, Si 1.0	F	220	120	-	13	55
AS41A*	MDC3A	Al 4.3, Si 1.0, Mn 0.35 (AS41B:Cu<200ppm, Ni<20ppm, Fe<35ppm)	F	210	140	-	6	60
AS41B*	MDC3B							
AZ63A	MC1	Al 6.0, Zn 3.0, Mn 0.15	F	180	70	126	4	50
			T4	240	70	118	7	55
			T5	180	80	118	2	55
			T6	240	110	137	3	73
AZ81A		Al 7.6, Mn 1.3, Zn 0.7	T4	275	83	-	15	55
AZ91A*	MDC1A	Al 9.0, Zn 2.0, Mn 0.15 (AZ91D:Cu<300ppm, Ni<20ppm, Fe<50ppm)	F	230	160	140	3	70
AZ91B*	MDC1B							
AZ91D*	MDC1D							
AZ91C	MC2C	Al 8.7, Zn 0.7, Mn 0.13 (AZ91E:Cu<150ppm, Ni<10ppm, Fe<50ppm)	F	160	70	126	-	65
AZ91E	MC2E		T4	240	70	137	7	63
			T5	160	80	126	2	69
			T6	240	110	147	3	86
AZ92A	MC3	Al 9.0, Zn 2.0, Mn 0.10	F	160	70	-	-	-
			T4	240	70	-	6	-
			T5	160	80	-	-	-
			T6	240	130	-	-	84
EZ33A	MC8	RE 3.3, Zn 2.7, Zr 0.6	T5	140	100	145	2	50
EQ21A	MC14	Zr 0.7, Ag 1.5, Di 2.1	T6	235	195	-	2	65~85
HK31A	-	Th 3.3, Zr 0.7	T6	220	105	145	8	55
HZ32A	-	Th 3.3, Zn 2.1, Zr 0.7	T5	185	90	140	4	57
K1A	-	Zr 0.7	F	180	55	55	1	-
QE22A	MC9	Ag 2.5, RE 2.1, Zr 0.7	T6	240	180	157	2	80
QH21A	-	Th 1.0, Zr 0.7, Ag 2.5, Di 1.0	T6	275	205	-	4	-
ZC63A	MC11	Zn 6.0, Cu 2.7, Mn 0.5	T6	210	125	-	4	55~65
ZE41A	MC10	Zn 4.2, RE 1.2, Zr 0.7	T5	200	140	160	3	62
ZE63A	-	Zn 5.8, Zr 0.7, RE 2.6	T6	300	190	-	10	60~85
ZH62A	-	Th 1.8, Zn 5.7, Zr 0.7	T5	240	170	165	4	70
ZK51A	MC6	Zn 4.6, Zr 0.7	T5	240	140	160	5	65
ZK61A	MC7	Zn 6.0, Zr 0.7	T5	270	180	170	5	68
			T6	270	180	180	5	70
WE43A	MC12	Y 4.0, RE 3.4, Zr 0.7	T6	250	165	-	2	75~95
WE54A	MC13	Y 5.2, RE 3.0, Zr 0.7	T6	250	172	-	2	75~95

Table 1.2-2 Mechanical properties of typical wrought magnesium alloy.

区分	合金名		標準化学組成 (mass%)	質別	引張り強さ (MPa)	耐力 (MPa)	せん断強さ (MPa)	伸び (%)	硬さ (HR)
	ASTM	JIS							
圧延板材	AZ31C	MP1	Al 3.0, Zn 0.1, Mn 0.15	O	220	105	-	11	-
				H14	260	200	-	4	-
	AZ31B	-	Al 3.0, Mn 0.2, Zn 1.0	H24	290	220	160	15	73
	ZM21	-	Mn 0.5, Zn 2.0	O	240	120	137	11	-
				H24	250	165	167	6	-
	-	MP4	Zn 1.2, Zr 0.6	H112	240	160	126	5	-
	-	MP5	Zn 3.3, Zr 0.6	H112	250	160	-	6	-
	MP7	Al 3.0, Zn 1.0, Mn 0.28	O	190	90	-	13	-	
継目無管	AZ31C	MT1	Al 3.0, Zn 0.1, Mn 0.15	H112	230	140	-	6	-
	AZ61A	MT2	Al 6.4, Zn 1.0, Mn 0.28	H112	260	150	-	6	-
	-	MT4	Zn 1.2, Zr 0.6	H112	250	170	176	8	-
押出棒材	AZ10A	-	Al 1.2, Mn 0.2, Zn 0.4	F	240	145	-	10	-
	AZ31B	-	Al 3.0, Mn 0.2, Zn 1.0	F	255	200	130	12	49
	AZ31C	MB1	Al 3.0, Zn 0.1, Mn 0.15	H112	230	140	130	6	49
	AZ61A	MB2	Al 6.4, Zn 1.0, Mn 0.28	H112	260	150	140	6	60
	AZ80A	MB3	Al 8.4, Zn 0.6, Mn 0.25	H112	280	190	165	5	80
	M1A	-	Mn 1.2	F	255	180	125	12	44
	ZC71A	-	Mn 0.5, Zn 6.5, Cu 1.25	T6	295	324	-	3	70~80
	ZK21A	-	Zn 2.3, Zr 0.45	F	260	195	-	4	-
	ZK31	-	Zn 3.0, Zr 0.6	T5	295	210	-	7	-
	ZK40A	-	Zn 4.0, Zr 0.45	T5	275	255	180	4	-
	ZK60A	MB6	Zn 5.5, Zr 0.6	H112	300	210	-	5	-
				T5	310	230	176	5	82
	ZM21	-	Mn 0.5, Zn 2.0	F	235	155	-	8	-
	-	MB4	Zn 1.2, Zr 0.6	H112	250	170	-	8	-
-	MB5	Zn 3.3, Zr 0.6	H112	270	190	-	8	-	

Table 1.5-1 Sintering method. [18]

呼称	略号	内容	長所・利点	短所・欠点
常圧焼結 Pressureless Sintering	PLS	成形粉体を焼結する一般的な方法。無加圧焼結法と称することもある。	複雑形状の製品および大量生産が可能。	少し気孔が残りやすい。強度がやや劣り、収縮率も大きい。
液相焼結 Liquid-Phase Sintering	LPS	PLSにおいて液相の焼結助剤が有効に働く焼結。無加圧焼結と称する。	やや低い温度で、高密度体が作製可能。	液相がガラス化して粒界に残ると高温の強度が低下する。
反応焼結 Reaction Bonding	RB	固～気、固～液反応などを利用して原料合成と同時に焼結する。	寸法変化が小さく、複雑形状のものができると。	気孔が残りやすく、焼結密度は小。反応系の一部が残るとその影響が現れる。
一段焼結 First Reaction Bonding	FRB	原料の燃焼反応熱を利用して高压ガス中で原料合成と同時に焼結する。	短時間で焼結可能。	物質系が限られる。
二段焼結 Secondary Reaction Bonding	SRB	RB品にさらに焼結助剤を加え、高压ガス中で高温で加圧焼結する。	焼結時の収縮がPLSより小さい。焼結密度はRB品より大。	大きいものができない。
熱間加圧焼結 Hot Press	HP	耐熱性の型を用い、熱と圧力を同時に与えて焼結する。	難焼結性のものが高密度体に焼結できる。結晶粒の成長が小さいのでPLS品より強度が大きい。	型材による制限があり複雑形状のものはできない。
高温等方加圧焼結 Hot Isostatic Press	HIP	高温に耐える容器に試料を詰めて高压ガス中で高温で加熱焼結する。	欠陥の少ない高強度の焼結体が得られる。	適当な容器材の入手と選択が難しい。
超高压焼結 Ultra High Pressure Sintering	UHP	超高压装置で高温で加圧焼結する。	焼結助剤なしで焼結が可能。	あまり大きなものではない。
通電焼結 Direct-Current Sintering	DCS	黒鉛型を用い粉体内に電流を流し加熱し、圧力を同時に与えて焼結する。	短時間で焼結が可能。(数十秒～数秒)	型材による制限があり複雑形状のものはできない。
放電均圧成形焼結 Spark Isostatic Press	SIP	ゴム型を介して試料粉体に数千気圧の油圧をかけた状態で通電し焼結する。	短時間で焼結が可能。(数秒)	あまり大きなものではない。
放電プラズマ焼結 Spark Plasma Sintering	SPS	試料粉末を黒鉛型に入れ、加圧しながら2000A程度の短形電流を流す。粉体間にプラズマが発生し焼結する。	短時間で焼結が可能。(数秒)	あまり大きなものではない。
衝撃加圧焼結 Dyna-pac	DP	試料粉体を容器に詰め、機械的あるいは火薬の爆発力と高温を得て短時間で焼結する。	短時間で焼結が可能。	あまり大きなものではない。

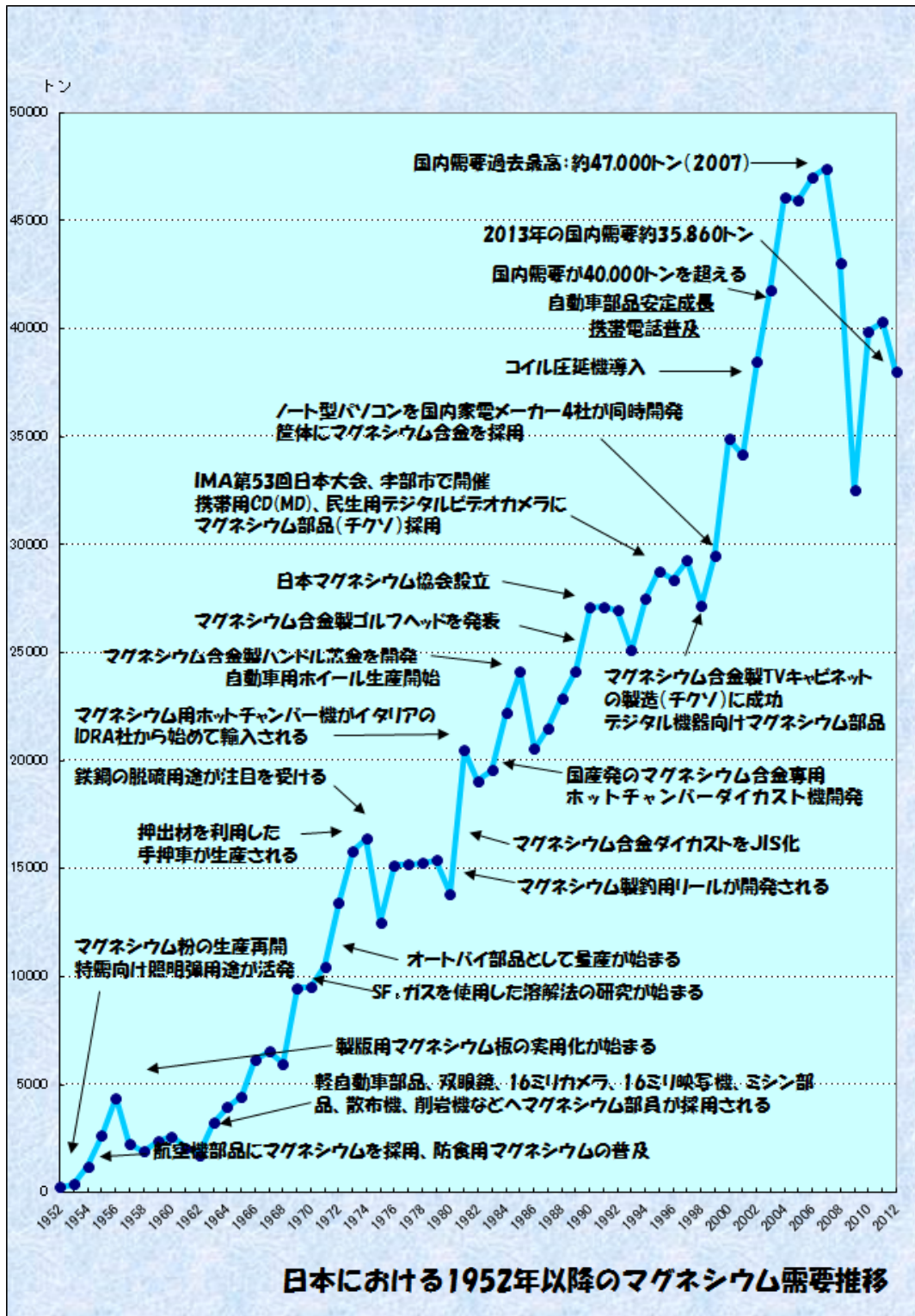


Fig. 1.1-1 Demand of Mg [4].

(万トン)

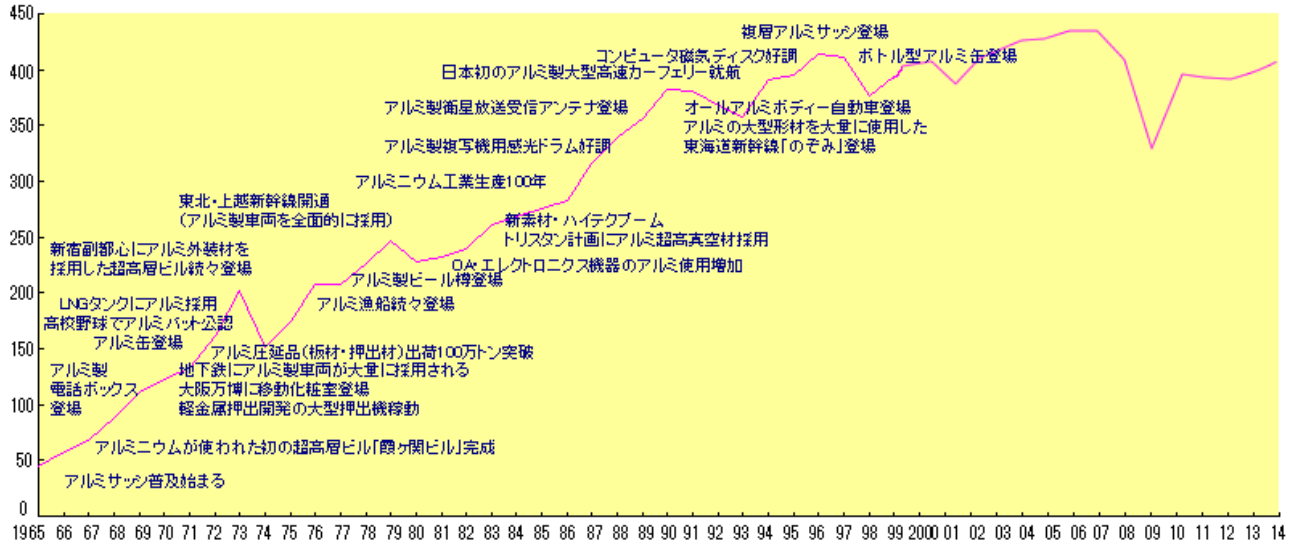


Fig. 1.1-2 Demand of aluminum [6].

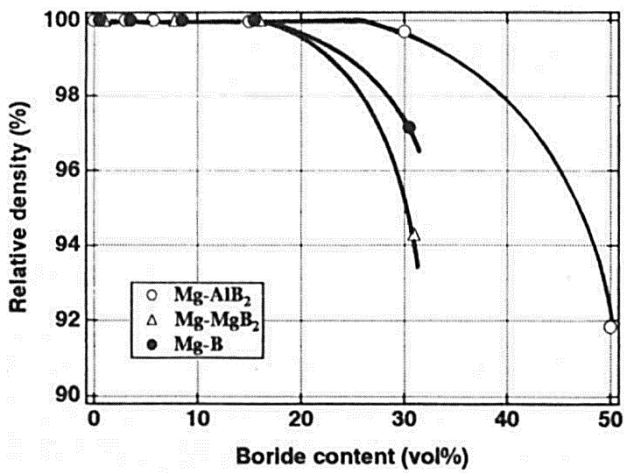


Fig. 1.4-1 Relative density of sintered Mg alloys as a function of AlB_2 , MgB_2 and B contents. [20]

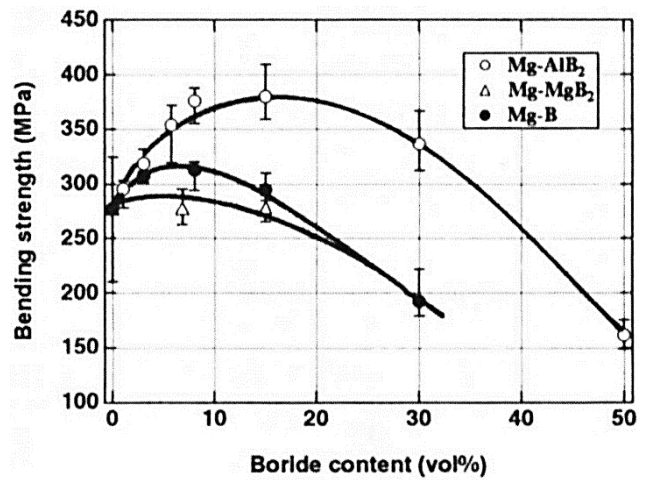


Fig. 1.4-2 Bending strength of sintered Mg alloys as a function of AlB_2 , MgB_2 and B contents. [20]

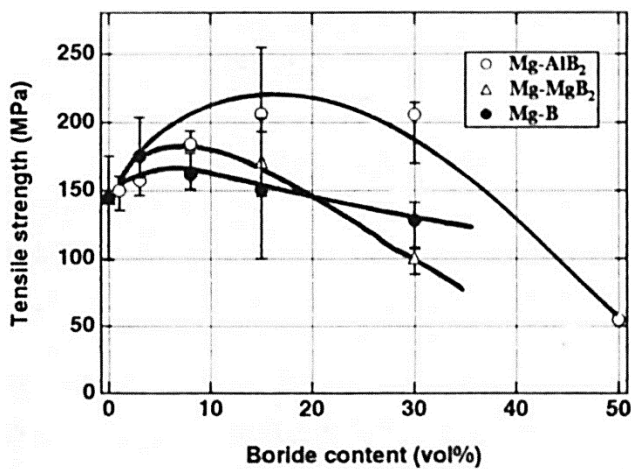


Fig. 1.4-3 Tensile strength of sintered Mg alloys as a function of AlB_2 , MgB_2 and B contents. [20]

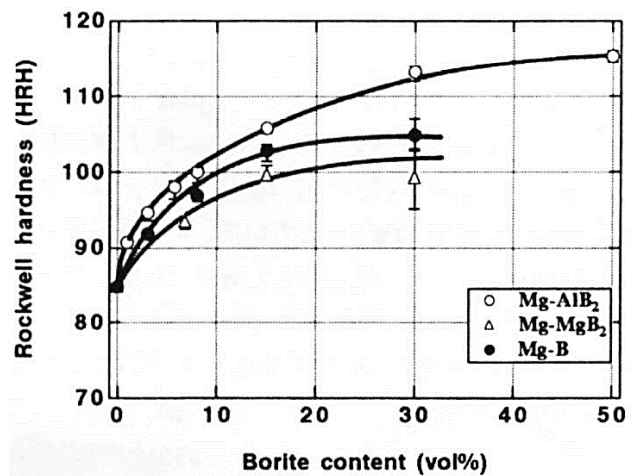


Fig. 1.4-4 Rockwell hardness of sintered Mg alloys as a function of AlB_2 , MgB_2 and B contents. [20]

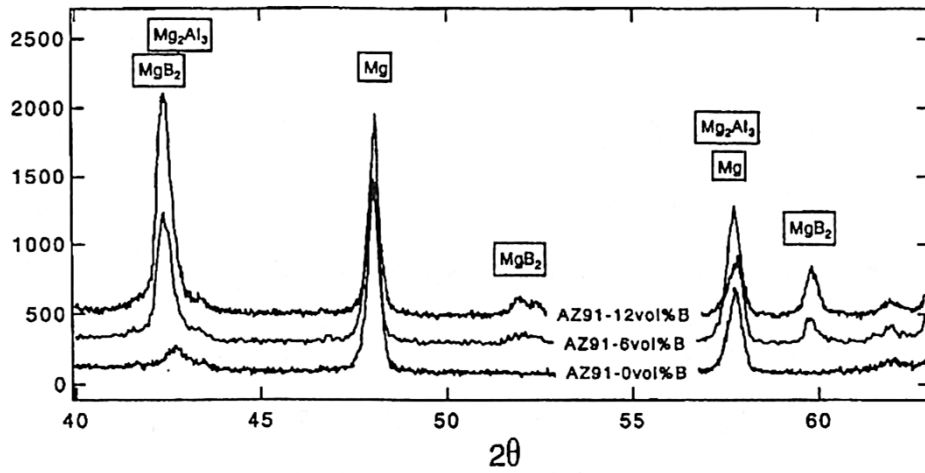


Fig. 1.4-5 X-ray diffraction patterns of AZ91-Xvol%B sintered at 933 K. [23]

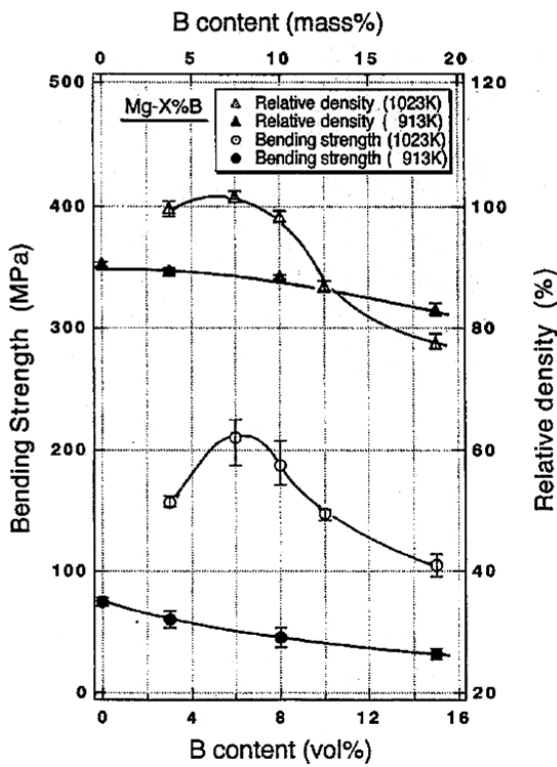


Fig. 1.4-6 Relative density and Bending strength of Mg-Xvol%B sintered at 913 K and 1023 K as a function of Boron contents. [23]

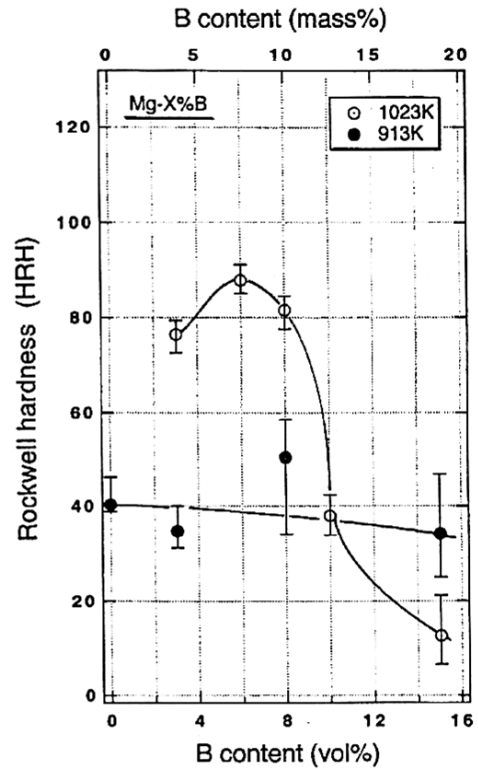


Fig. 1.4-7 Rockwell hardness of Mg-Xvol%B sintered at 913 K and 1023 K as a function of Boron contents. [23]

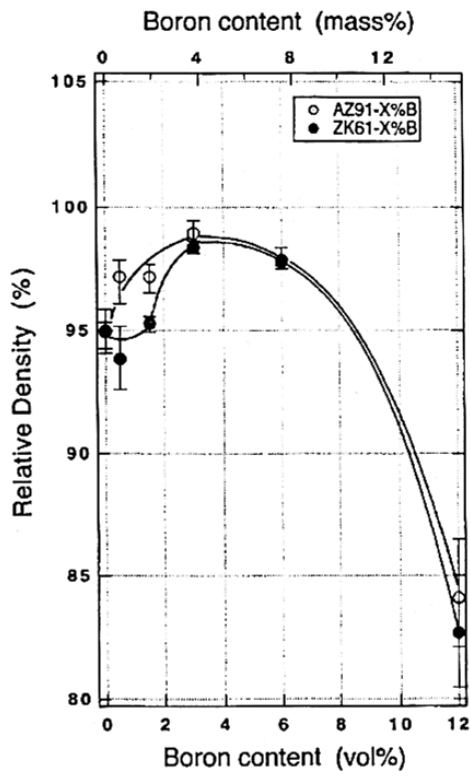


Fig. 1.4-8 Relative density of AZ91-Xvol%B sintered at 933 K and of ZK61-Xvol%B sintered at 973 K as a function of Boron contents. [23]

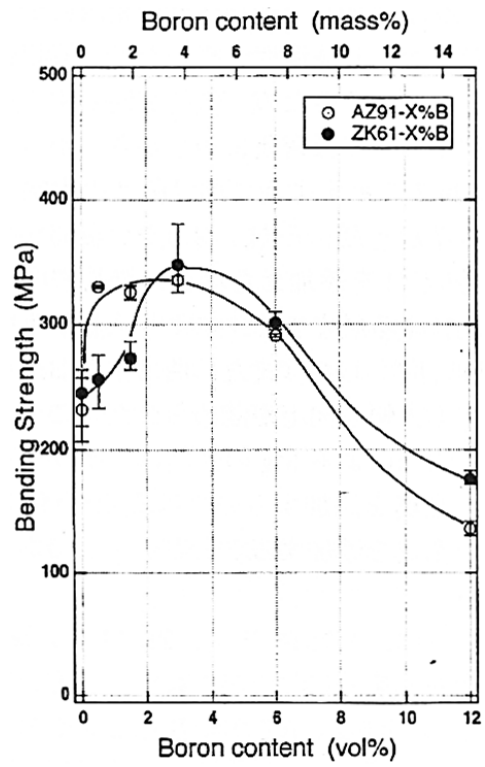


Fig. 1.4-9 Bending strength of AZ91-Xvol%B sintered at 933 K and of ZK61-Xvol%B sintered at 973 K as a function of Boron contents. [23]

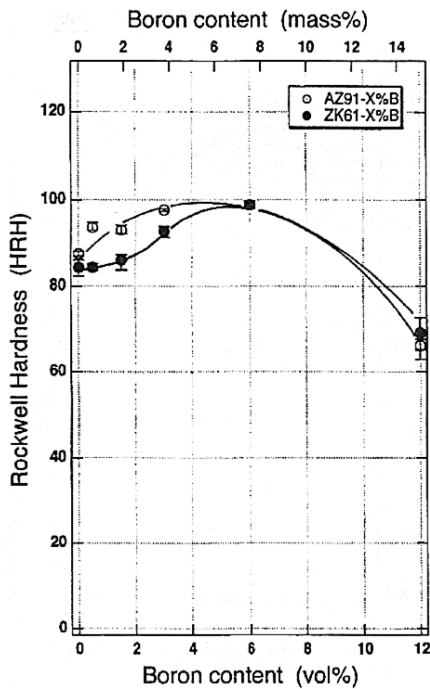


Fig. 1.4-10 Rockwell hardness of AZ91-Xvol%B sintered at 933 K and of ZK61-Xvol%B sintered at 973 K as a function of Boron contents. [23]

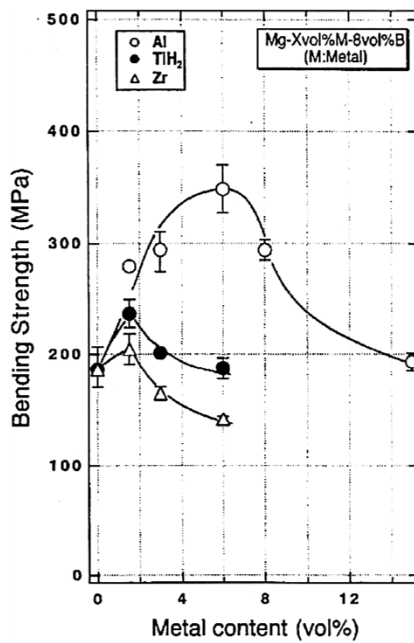


Fig. 1.4-11 Bending strength of Mg-Xvol%Metal-8vol%B sintered at 1023 K as a function of Boron contents. [23]

1 章の参考文献

- [1] 堂山昌男, 山本良一, 構造材料 [I] 金属系, 東京大学出版会, (1985)105-148.
- [2] 社団法人 日本塑性加工学会, マグネシウム加工技術, コロナ社, (2004)23.
- [3] 高橋昇, 浅田千秋, 湯川夏夫, 金属材料学, 森北出版, (1971)279.
- [4] T. J. M. Association, <http://magnesium.or.jp/statistical-data/> (参照日 2015/10/19)
- [5] 里達雄, 軽金属材料, コロナ社, (2011) 103-106.
- [6] J. A. ASSOCIATION, <http://www.aluminum.or.jp/basicimagesga3-1.gif>(参照日 2015/10/19)
- [7] 日本アルミニウム協会, 現場で生かす金属材料シリーズ アルミニウム, 丸善, (2011)150-157.
- [8] 日本マグネシウム協会, 現場で生かす金属材料シリーズ マグネシウム, (2011)47-52.
- [9] 秋山茂, 上野英俊, 坂本満, 平井寿敏, 北原晃, 難燃性マグネシウムの開発, まてりあ, 39(2000)72-74.
- [10] 河村能人, “沸騰が始まって発火しない KUMADAI 不燃マグネシウム合金” アルトピア, 42(2012)9-13.
- [11] 日本アルミニウム協会, 現場で生かす金属材料シリーズ アルミニウム, 丸善, (2011)162 - 167.
- [12] 日本塑性加工学会, チタンの基礎と加工, コロナ社, (2008)31.
- [13] 岩崎源, 柳瀬希昭, 森隆資, 馬淵守, 東健司, “粉末冶金法により作製したマグネシウム合金の機械的性質” 粉体および粉末冶金, 43 (1996) 1350-1353.
- [14] 矢島悦次郎, 市川理衛, 古沢浩一, 若い技術者のための機械・金属材料, 丸善, (1967)66-78, 230-233.
- [15] 西田義則, 金属基複合材料入門, コロナ社, (2001)2.
- [16] P. A. a. K. U. K. K. Purazrang, “Investigation of the mechanical behaviour of magnesium composites” *Composites*, 25(1994) 296-302.
- [17] B. K. S. B. G. K. J. S. L. a. C. H. L. D. M.Lee, “Fabrication, microstructures, and tensile properties of magnesium alloy AZ91/SiCp composites produced by powder metallurgy” *Materials Science and Technology*, 13(1997) 590-59.
- [18] 西山勝廣, “二ホウ化チタンおよび炭化ホウ素系複合材料の製造とその機械的性質,” (学位論文 : 東京工業大学) .
- [19] F. M. a. X. B. G. C.Badini, “Precipitation phenomena in B₄C reinforced magnesium-based composite” *Material. Science. Eng. A, Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process*, A157(1992)53-61.
- [20] 西山勝廣, 小川利治, 高木研一, 大森守, 梅川荘吉, “Mg-ホウ化物系複合材料の機械的性質” 粉体および粉末冶金, 41(1994)156-161.
- [21] 山岡大祐, 立崎陽介, 齋藤次郎, 西山勝廣, “ボロンを添加したマグネシウム系焼結合金の作製とその機械的性質” 材料技術, 45(1997)177-184.
- [22] 山. 晃. 純. 信, “メカニカルアロイング法による Mg-SiO₂ 系の固相反応” 粉体および粉末冶金, 48 (2001) 61-66.
- [23] 立崎陽介, 桃沢信幸, 阿部正彦, 高木研一, 西山勝廣, “P/M Mg-ホウ化物系合金の機械的性質” 粉

体および粉末冶金, 45(1998)430-435.

[24] 社団法人 日本塑性加工学会, マグネシウム加工技術, コロナ社, (2004)225.

[25] 川森重弘, 町田輝史, “メカニカルアロイング法を用いて作製したアルミナ分散マグネシウムの組織と機械的性質” 71(2007)1094-1101.

2. 緒論(Mg-9%Al)-13%B₄C 系複合材料

2.1. 緒言

高強度のマグネシウム材の開発手法としては粉末冶金法(P/M法)による複合材料が注目されている。アルミニウムに Al₂O₃ を分散させた SAP(sintered aluminum products)の開発以来、粒子分散強化型合金の研究が行われてきた。近年粉末冶金法による合金の作製法の開発が進み、高硬度 Mg-ホウ化物系複合材料 [1]や Mg-B 系 [2], Mg-B₄C 系複合材料 [3]のように溶製材では得られないような性質を持った合金の開発が行われている。メカニカルアロイング法を組み合わせた粉末冶金法による高強度合金 [4]も開発されている。

そこで本章では粉末冶金法の一つとしてのホットプレス法により Mg-Al-B₄C 系複合材料を作製し、組織観察および機械的性質の測定を行ない、焼結条件との関係を、特に機械的性質の向上と分散強化を目指し、以下の二つの点から実験的に明らかにする事とした。添加粒子は①固溶強化および析出強化による機械的性質の向上が見込めるアルミニウムと、②ホウ化反応による焼結形状の安定性向上と分散強化を狙い B₄C を選択した。合金組成は Mg-9%Al および(Mg-9%Al)-13%B₄C とした。

また、Mg-Al-B₄C 系における組織の微細化およびデンドライト組織発生の解決策としてメカニカルアロイング法の効果を検討した。

2.2. 材料の強化機構

材料の塑性変形の原因は転位の移動によるすべり変形であると考えられる。金属材料を強化するための指針として微視的な障害物により塑性変形の原因となる転位の移動を抑制することが必要であると言える。

本章で開発した材料は材料の強化機構のうち特に結晶粒の微細化による強化、固溶強化、分散強化および析出強化を狙ったものである。ここではそれらの強化機構について簡単に説明する。

・結晶粒微細化による強化[5]

結晶粒界は転位と空格子点の集合体であり転位の運動の大きな障害になる。多結晶の降伏応力 σ_y はホール・ペッチの式から

$$\sigma_y = \sigma_0 + Ad^{-1/2}$$

A : 定数, d : 平均粒径

で与えられる。この式から平均粒径が小さくなるほど降伏応力が大きくなることがわかる。すなわち、結晶粒を微細化することにより、材料は変形しづらくなる。

・固溶強化[6]

固溶体は純金属と比較して強度が高くなる。これは金属に大きさの異なる原子を固溶させることにより生じた格子ひずみによって転位の移動が抑制されるためである。

Fig.2.2-1 に固溶強化のモデルを示す。固溶強化による降伏応力の増加分 τ は、

$$\tau = 2F_{max}/bl$$

固溶原子濃度 c は

$$c = nb^2/l^2$$

よって

$$\tau = F_{max}\sqrt{c/k}$$

降伏応力の増加分は溶質原子濃度の平方根に比例する。

・析出強化[6]

高温において固溶度が大きい材料であっても温度の低下によって固溶度が下がる場合が多い。その際に金属間化合物として析出した溶質原子によって転位の運動が妨げられる。転位が析出相をせん断して通過する場合、新しい界面を形成するためのエネルギーを要するため、抵抗力となる。また、転位が析出相に固着され転位ループを残して通過する、オロワンのバイパス機構による強化もある。オロワン応力と呼ばれる転位のバイパス過程に必要な応力が増加すると材料は強化される。オロワン応力 τ_p は

$$\tau_p = \tau_0 + 2G b/l$$

l : 粒子間距離, T : 転位の張力, G : マトリックスの剛性率

で与えられる。析出相間距離が短くなるほど強化される。析出相が粗大化すると分布密度が小さくなり、析出相間距離が長くなるため強度が低下する。

・分散強化[6]

金属に微細粒子を添加することによって移動してきた転位が粒子に固着され、転位の移動が抑制されることによって強度が増加する。分散粒子が転位の運動を阻害する機構は析出硬化機構におけるオロワン応力の増加によるものと同じである。

以上のことから本研究での試料は結晶粒微細化、固溶強化、分散強化、析出強化の性質を持たせるため、(Mg-9%)-13%B₄C および(Mg-9%Al)-6.8%B のような調整をした後、粉末冶金法の手法を用いて創製する事とした。

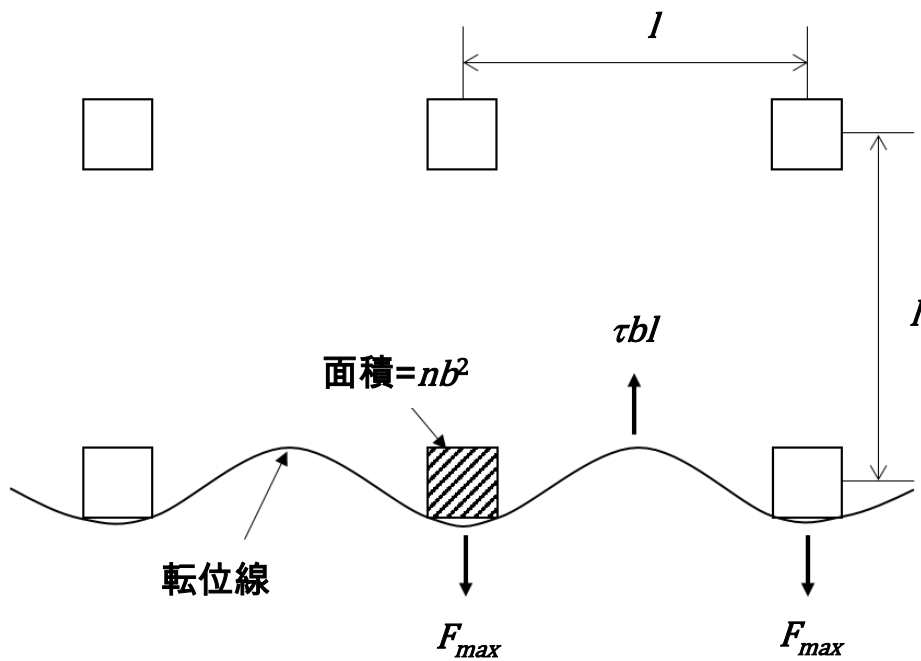


Fig.2.2-1 Mechanism of solute strengthening

2.3. 試料および実験方法

2.3.1. 原料

原料粉末の特性は焼結体の性能と関係が深く、適切な粉末の使用が必要である。粉末特性としては粉末の状態を規定する基本的性質として粒子形状、粒径、粒度分布、塑性変形能、表面及び内部の金属組織、化学組成などがあり、粉末冶金的実用性質として見掛け密度、流動性、圧縮性、型押し成形性、焼結性などがある。特に粒度および粒度分布は成形品の内部の粒子間の接触点の数、気孔の大きさと分布に関係があり製品の性能を決定する重要な要因である。例えば粒度が粗くなれば流動性や圧縮性がよくなるが型押し成形性が悪くなるといった具合である[7]。

実験に使用した試料粉末の一覧を表 2-1 に示す。Mg 粉は山石金属(株)製の粉砕粉、Al 粉は山石金属(株)製のアトマイズ粉、B₄C 粉は電機化学工業(株)製の粉砕粉を用いた。

2.3.2. 製造方法

・試料の調整

試料の組成は Mg 合金の実用材である AZ91 に倣い Mg と Al の割合を質量比が 9:1 となる Mg-9%Al および(Mg-9%)-13%B₄C とした。

・混合方法

原料粉末の混合方法および混合時間を Table 2.3-2 に示す。Mg-Al 系では湿式混合を行なった。Mg-Al-B₄C 系では湿式混合の試料とメカニカルアロイングの試料をそれぞれ作製した。

(1)湿式混合

原料粉末の混合はボールミルを用いた n-ヘプタンによる湿式混合を行った。ミル容器およびボールは超硬合金製のものを用いた。混合時間は 30 分とした。

(2)メカニカルアロイング

メカニカルアロイングとはボールミルによる攪拌を高エネルギー状態で長時間行うことにより圧接と粉砕をくり返し、固相状態での処理でありながら、原子状態での混合物である合金を生成することができる。この方法の利点は固相状態で混合するため熔融法では困難な組合せでも合金を作製できることである [8]。

Fig.2.3-1 にメカニカルアロイングの模式図を示す。本研究では遊星ボールミルを用いた。遊星ボールミルとはミル容器を公転させることによって生じる強い遠心力を利用するもので、より短時間でメカニカルアロイングを行なうことができる[9]。容器およびボールは超硬合金製のものを用いた。原料粉末の酸化を防ぐために容器内を排気し Ar に置換し、24 時間行った。また、Mg-B₄C 系でメカニカルアロイング処理を 24 時間行い、粉末の観察およびビッカース硬さ測定を行なった。

・焼結

Table 2.3-3 および Table 2.3-4 に焼結条件を示す。焼結は、Fig.2.3-2 に示すホットプレス装置を用いて加圧焼結を行った。焼結圧力は 60 MPa、昇温速度は 15 K/min、焼結温度は Fig.2.3-5 および Fig.2.3-6 に示す状態図を基に液相が発生しない範囲で 688 K、748 K に設定した。また、ホットプレス法では液相

が発生する温度での焼結が困難である。そこで、ホットプレスによる加圧焼結の後、真空熱処理炉を用いて常圧での再焼結を試みた。Fig.2.3-4 の状態図に示すように Mg は 923 K, 322Pa に三重点を持ち、固相-気相線が低真空の部分に存在し真空雰囲気での焼結ができない。そのため、焼結は不活性ガスに置換して行った。また、不活性ガスには Ar を用いた。

・仕上げ加工

試験片の仕上げ加工は、(i)研削盤による湿式研削を行い、(ii)#240 のエメリーペーパーで平面、平行および直角を出し、(iii)#400, 600, 800 を用いて表面を研磨した。また、X 線回折および組織観察では鏡面仕上げを行った。研磨材には 1, 0.3, 0.06 μm の Al_2O_3 粉を用いた。

Table 2.3-1 Characteristics of raw material powders.

Material	Purity (%)	Particle size(μm)	Provide
Mg	99.94	81	YAMAISHIMETAL.CO.,LTD
B ₄ C	96	1.3	DENKI KAGAKU KOGYO KABUSIKI KAISYA
Al	99.8	3.5	YAMAISHIMETAL.CO.,LTD

Table 2.3-2 Mixing method and Specified time.

Composition	Mixing method	Specified time
Mg-9%Al	Wet blending	30 min
(Mg-9%Al)-13% B ₄ C	Wet blending	30 min
(Mg-9%Al)-13% B ₄ C/MA	Mechanical alloying	24 h

Table 2.3-3 Process of sintering.

	Mg-9%Al	(Mg-9%Al)-13%B ₄ C	(Mg-9%Al)-13%B ₄ C
Sintering temperature	688 K	688 K	748 K
Holding time	30 min	30 min	1 h
Sintering pressure	60 MPa	60 MPa	60 MPa
Heating rate	15 K/min	15 K/min	15 K/min
Atmosphere	Ar	Ar	Ar

Table 2.3-4 Resintering temperature.

Composition	Resintering temperature
Mg-9%Al	773, 823, 873, 923, 973 K
(Mg-9%Al)-13% B ₄ C hot pressed at 688 K	773, 803, 813, 823, 833, 873, 923 K
(Mg-9%Al)-13% B ₄ C hot pressed at 748 K	773, 803, 823, 833, 843 K
(Mg-9%Al)-13% B ₄ C/MA hot pressed at 748 K	803, 823, 833, 843, 853, 873 K

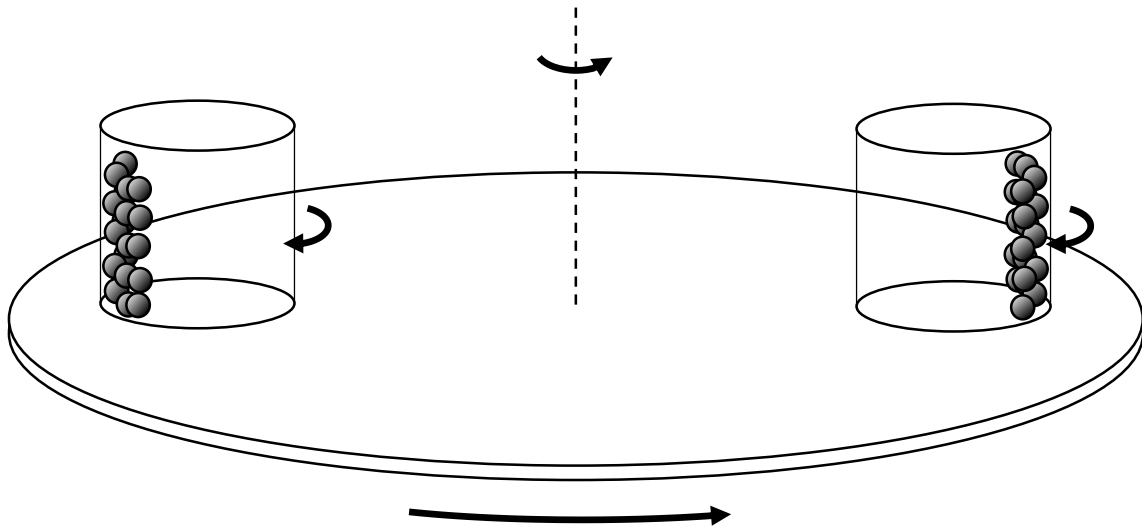


Fig.2.3-1 Schematic drawing of mechanical alloying.

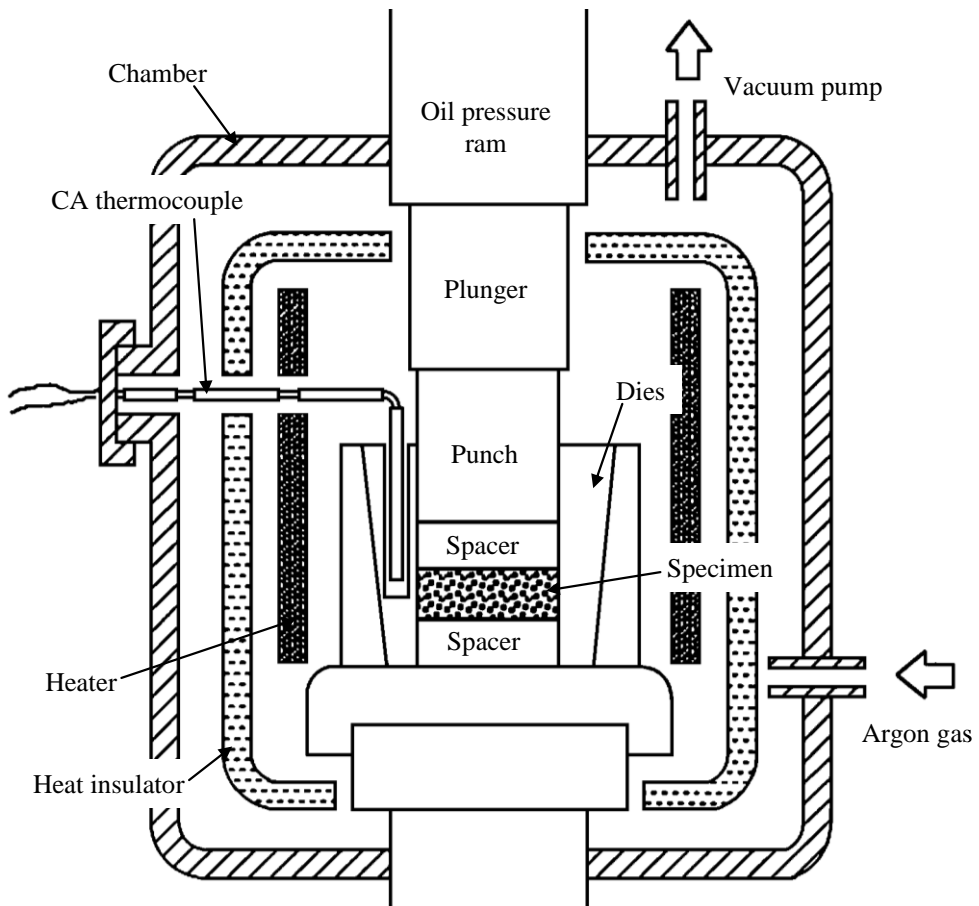


Fig.2.3-2 Schematic drawing of hot press equipment.

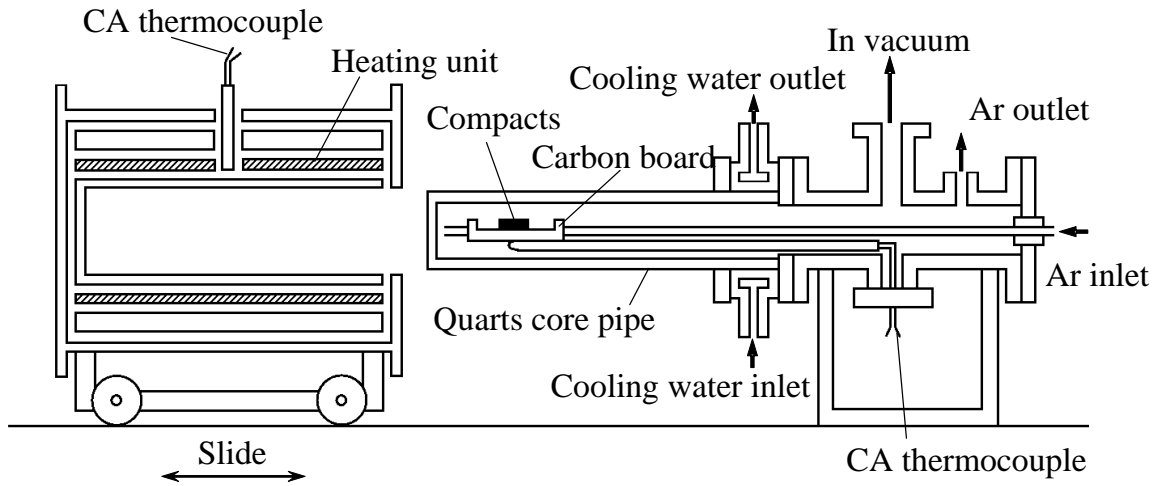


Fig.2.3-3 Schematic drawing of horizontal vacuum heat treating furnace.

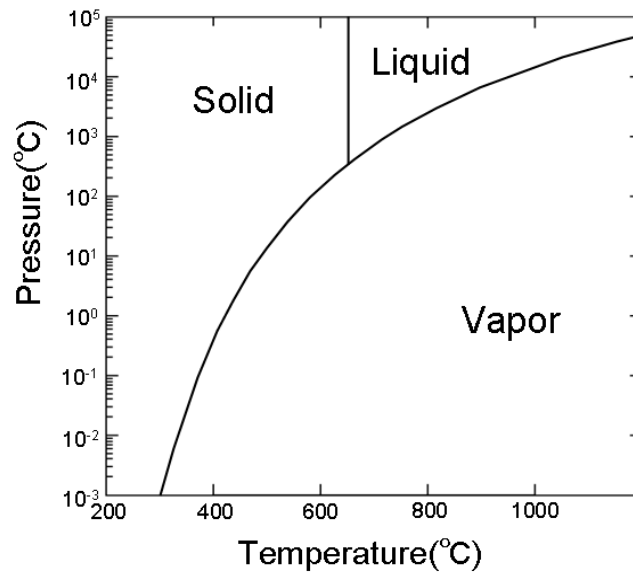


Fig.2.3-4 Phase diagram of Mg.

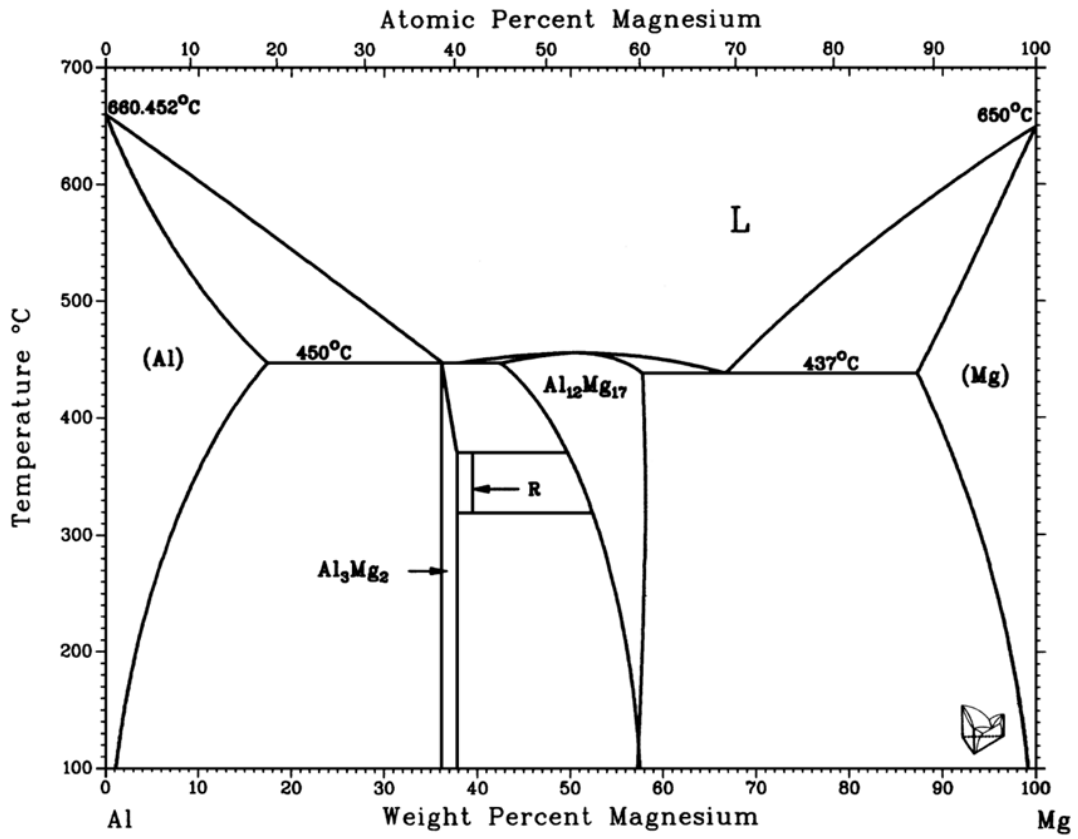


Fig.2.3-5 Mg-Al phase diagram[10].

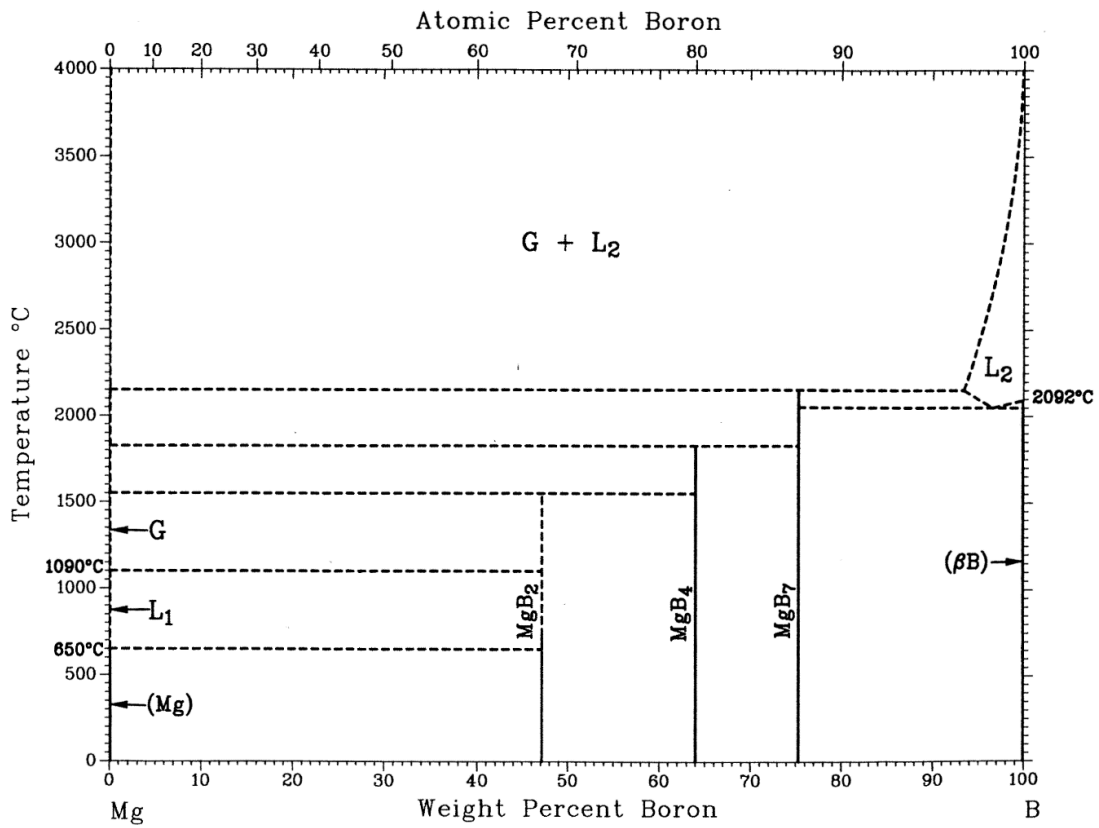


Fig.2.2-6 Mg-B phase diagram[11].

2.3.3. 組織観察および分析

組織観察は光学顕微鏡(オリンパス, PMG II)および走査型電子顕微鏡(日本電子株式会社, JSM-5910)を用いて行った。

複合材料では母相と強化相との反応や固溶が考えられるため X 線回折装置(株式会社リガク, MiniFlex II)を用いた分析と走査型電子顕微鏡 (SEM) 及びエネルギー分散 X 線分光法 (EDS) による分析を行った。



Fig.2.3-1 Scanning electron microscope and Energy dispersive X-ray spectrometry.

2.3.4. 密度の測定

密度および相対密度は焼結体の緻密化の進行具合の目安となる。焼結体の密度はアルキメデス法により式(2.3-4)から求めた。式の導出は以下の通りである[12]。

物体が空気中および液体中にある状態でそれぞれ秤量すると、液体中で物体の受けた浮力は

$$f = (W - W')g \quad (2.3-1)$$

f : 物体の受けている浮力 ($\text{g} \cdot \text{cm/s}^2$)

W : 物体を空気中で秤量したとき、釣り合う分銅の質量 (g)

W' : 物体を液体中で秤量したとき、釣り合う分銅の質量 (g)

g : 重力加速度 (cm/s^2)

また、物体が受けている浮力はアルキメデスの原理より、

$$f = V \cdot d \cdot g \quad (2.3-2)$$

V : 物体の体積 (cm^3)

d : 液体の密度 (g/cm^3)

物体の体積は

$$V \approx \frac{W - W'}{d} \quad (2.3-3)$$

物体の密度は

$$S \approx \frac{W}{W - W'} \cdot d \quad (2.3-4)$$

本試料は水との反応性が大きいので防水処理のためパラフィンを薄くコーティングした。理論密度は不純物がなく添加粒子間で反応が起きないと仮定して計算したものである。

理論密度は

$$S_t = \frac{\sum W_i}{\sum W_i / \rho_i} \quad (2.3-5)$$

W_i : 各原料の添加重量 (g)

ρ_i : 各原料の比重 (g/cm^3)

式(2.3-4)および(2.3-5)から相対密度は

$$S_r = \frac{S}{S_t} \quad (2.3-6)$$

2.3.5. 機械的性質の測定

機械的性質については静的強度の測定を行なった。静的強度としては硬さ試験，引張り試験，曲げ試験があるが本研究ではロックウェル硬さ試験と三点曲げ試験を行なった。

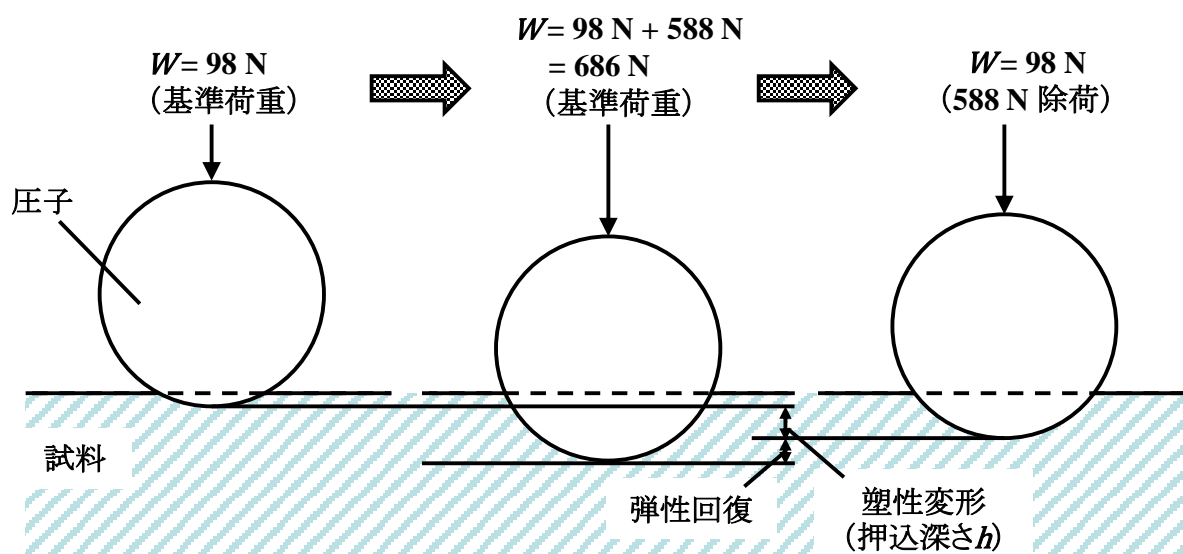
・ロックウェル硬さ

JIS Z 2245 準拠のロックウェル硬さ試験を行った。これは本試料が分散強化型の合金であり表面に複数の種類の相が存在しているため，検出面積が比較的大きいロックウェル硬さ試験が適しているためである。ロックウェル硬さの測定方法はまず圧子を基準荷重で試料に押し込み，圧子が侵入した深さを基準点とする。次に，試験荷重で押し込んだ後基準荷重の状態に戻す。その際の基準点からの深さを押し込み深さ h として式(2.3-3)より求める。圧子の形状，基準荷重および試験荷重はスケールごとに一定である[13]。本研究では，マグネシウムおよびマグネシウム合金と比較するため H スケール（圧子：1/8 インチ鋼球，基準荷重：98 N，試験荷重：588 N，保持時間：30 s）で測定を行った。測定装置は東京衝機製作所製ロックウェル硬さ試験機を用いた。

$$HRH = 130 - 500h \quad (2.3-3)$$

HRH:ロックウェル H スケール硬さ

h :押し込み深さ(mm)



・ 曲げ強さ

MPIF 13-51-T に基づき、三点曲げ試験を行った。これは曲げ試験では試験片の曲げの外側では引張り、内側では圧縮が起きているため、引張りと圧縮の両方を考慮した強度が測定できるためである。

測定装置は、万能試験機（東洋ボールドウィン製テンシロン/UTM-I5000）と三点曲げ治具を用い、試験片を治具の支持棒に置いて破断するまで荷重をかけ破断荷重と試験片の寸法により求める。試験片の寸法は縦 35 mm、横 12 mm、厚さ 4 mm とし、支点間距離は 20 mm、クロスヘッドスピードを 0.5 mm/min とした。

$$\sigma = \frac{3PL}{2t^2b}$$

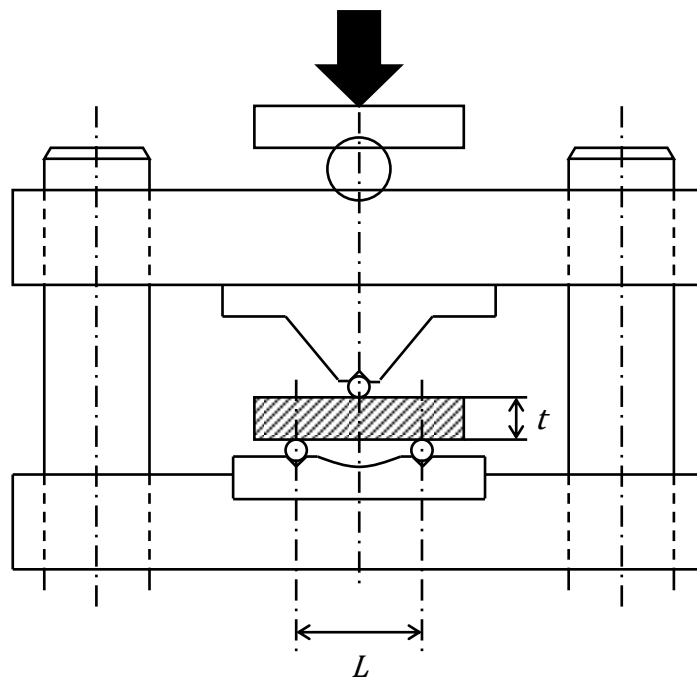
σ : 曲げ強さ (MPa)

P : 破断荷重 (N)

L : 支点間距離 (mm)

t : 試料厚さ (mm)

B : 試料幅 (mm)



2.4. Mg-9%Al 系複合材料

マグネシウムにアルミニウムを添加することで、固溶強化に加え金属間化合物である $Mg_{17}Al_{12}$ が析出することによる析出強化が期待できる。実用材であるマグネシウム合金の AZ91 に倣い Al の添加量は 9wt% とした。Mg-9%Al ではホットプレスによる加圧焼結のみでは焼結が不十分であると考え、ホットプレス後に常圧で再焼結を行う加圧焼結と液相焼結を組み合わせた二段焼結を行なった。

2.4.1. 密度

Fig.2.4-1 に Mg-9%Al における密度と焼結温度の関係を示す。Mg-9%Al ではホットプレスによる 688 K での加圧焼結によって得られた焼結体の密度は 1.82 g/cm^3 であり、再焼結によっても密度の変化は認められなかった。密度はいずれの焼結条件でも 1.81 g/cm^3 から 1.83 g/cm^3 の範囲にある。Mg-9%Al の理論密度は 1.80 g/cm^3 であるため、相対密度は 101% である。ホットプレスのみでも理論密度通りの焼結体が得られ、過剰な焼結による密度の低下も見られなかった。

2.4.2. 組織観察

Fig.2.4-2 に Mg-9%Al 系における組織写真を示す。再焼結によりマグネシウムの界面が無くなっていき、粒子が粗大化していく様子がわかる。また、973 K で再焼結を行った試料では溶け出していた。Fig.2.4-3 に Mg-9%Al 系における曲げ試験による破断面の顕微鏡写真を示す。破壊は脆性的であり粒界破壊が認められる。Fig.2.4-4 および Fig.2.4-5 に Mg-9%Al 系における XRD の結果を示す。XRD の結果から Mg-9%Al 系では Al は検出されず、Mg と Al の金属間化合物 $Mg_{17}Al_{12}$ が検出された。Fig.2.4-6 および Fig.2.4-7 に Mg-9%Al 系における EDS のマッピングを示す。再焼結前の試料では Al の偏析が見られるが、再焼結後では Al が粒内に拡散しているのがわかる。このことから、高温での再焼結を行うことによって焼結が進んだと考えられる。

2.4.3. 機械的性質

・ロックウェル硬さ

Fig.2.4-8 に Mg-9%Al 系におけるロックウェル硬さと焼結温度の関係を示す。Mg-9%Al 系ではホットプレスによる加圧焼結のみの試料でロックウェル硬さは 105 HRH を示し、再焼結温度の上昇とともに低下した。

・曲げ強さ

Fig.2.4-9 に Mg-9%Al 系における曲げ強さと焼結温度の関係を示す。Mg-9%Al 系では再焼結温度を上げるにつれて曲げ強さは増加し再焼結温度 923 K で 402 MPa を示した。焼結温度を上げることで $Mg_{17}Al_{12}$ が組織の界面から内部に拡散し析出粒子の間隔が均一になったため、強度が増したと考えられる。また、再焼結温度 973 K では曲げ強さの低下が見られる。密度の低下が見られなかったことから、組織観察で確認された結晶粒の粗大化により、曲げ強さが低下したものと思われる。結晶粒の粗大化と曲げ強さの低下が確認されたことから、焼結温度 973 K では焼結が過剰であると言える。

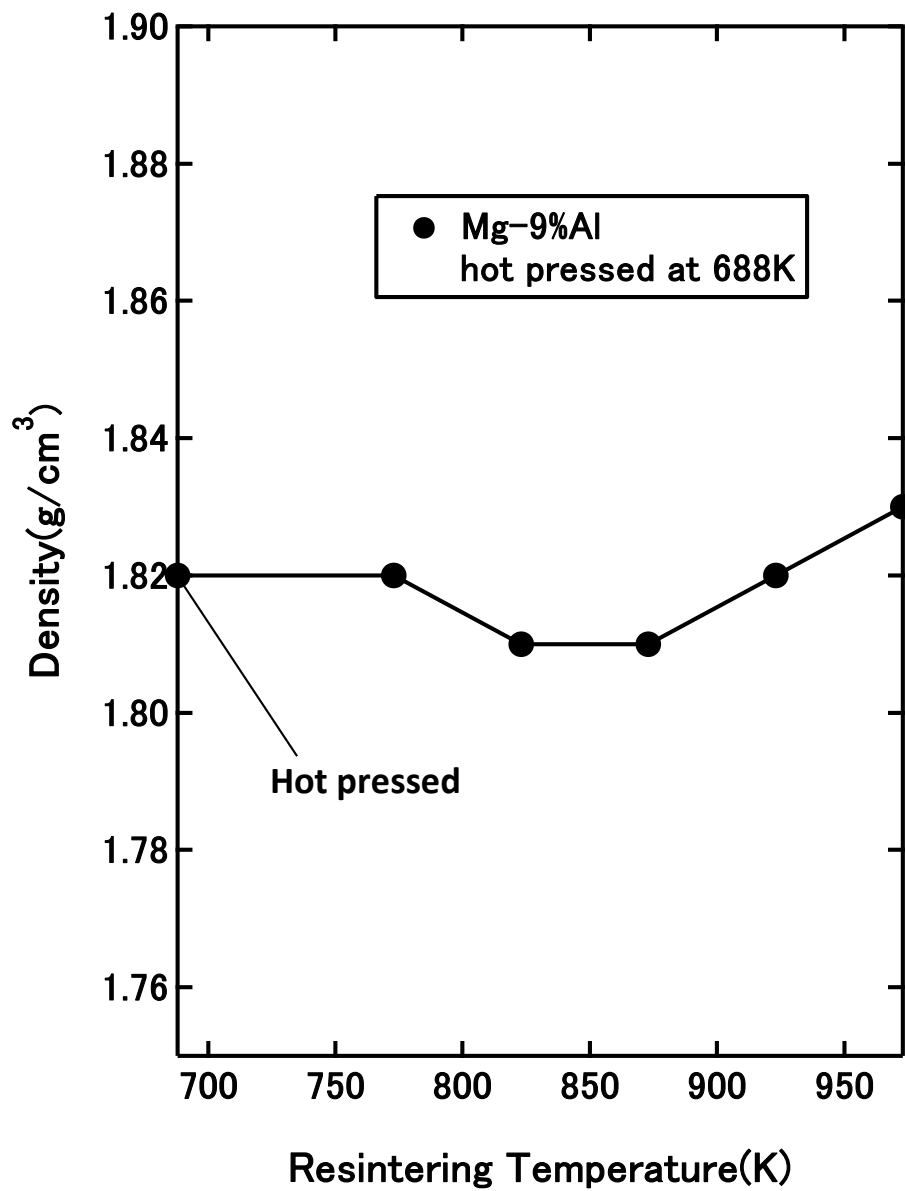
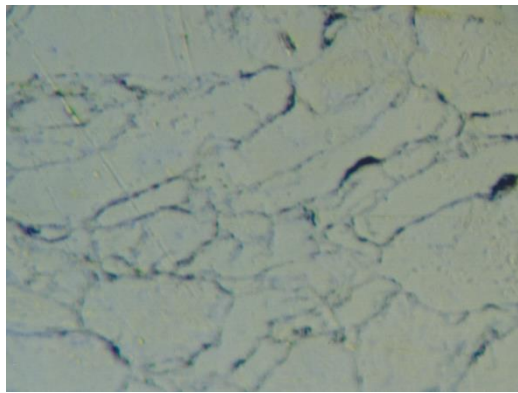
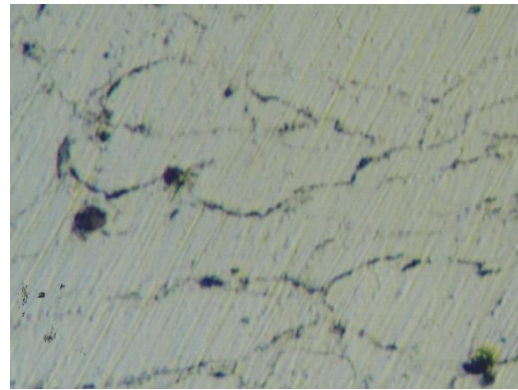


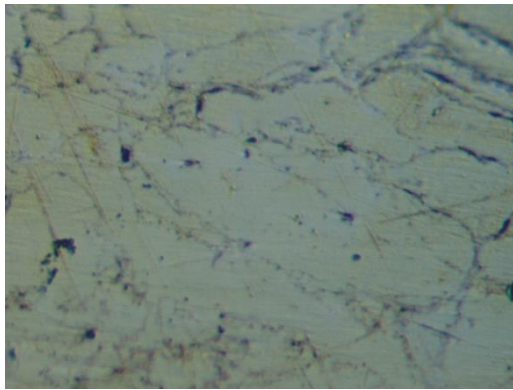
Fig.2.4-1 Density of Mg-9%Al as a function of resintering temperature.



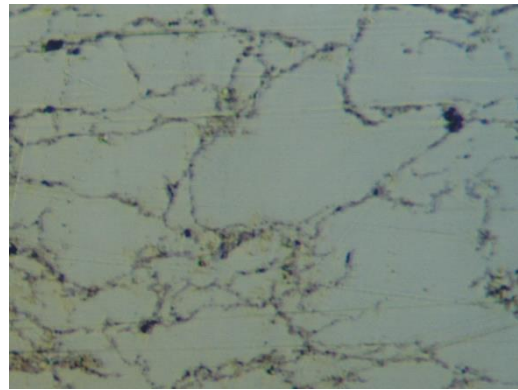
As sintered at 688 K



Resintered at 773 K

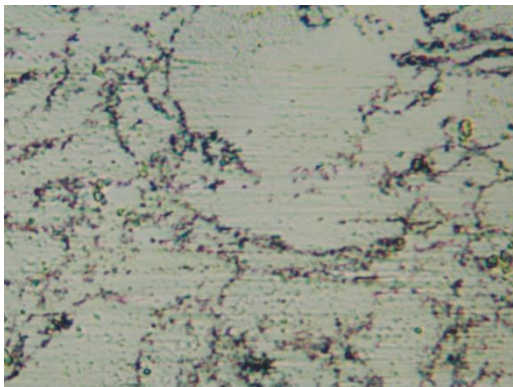


Resintered at 873 K



Resintered at 923 K

20μm



Resintered at 973 K

Fig.2.4-2 Optical micrographs of Mg-9%Al alloys sintered at 688 K as a function of resintering temperature.

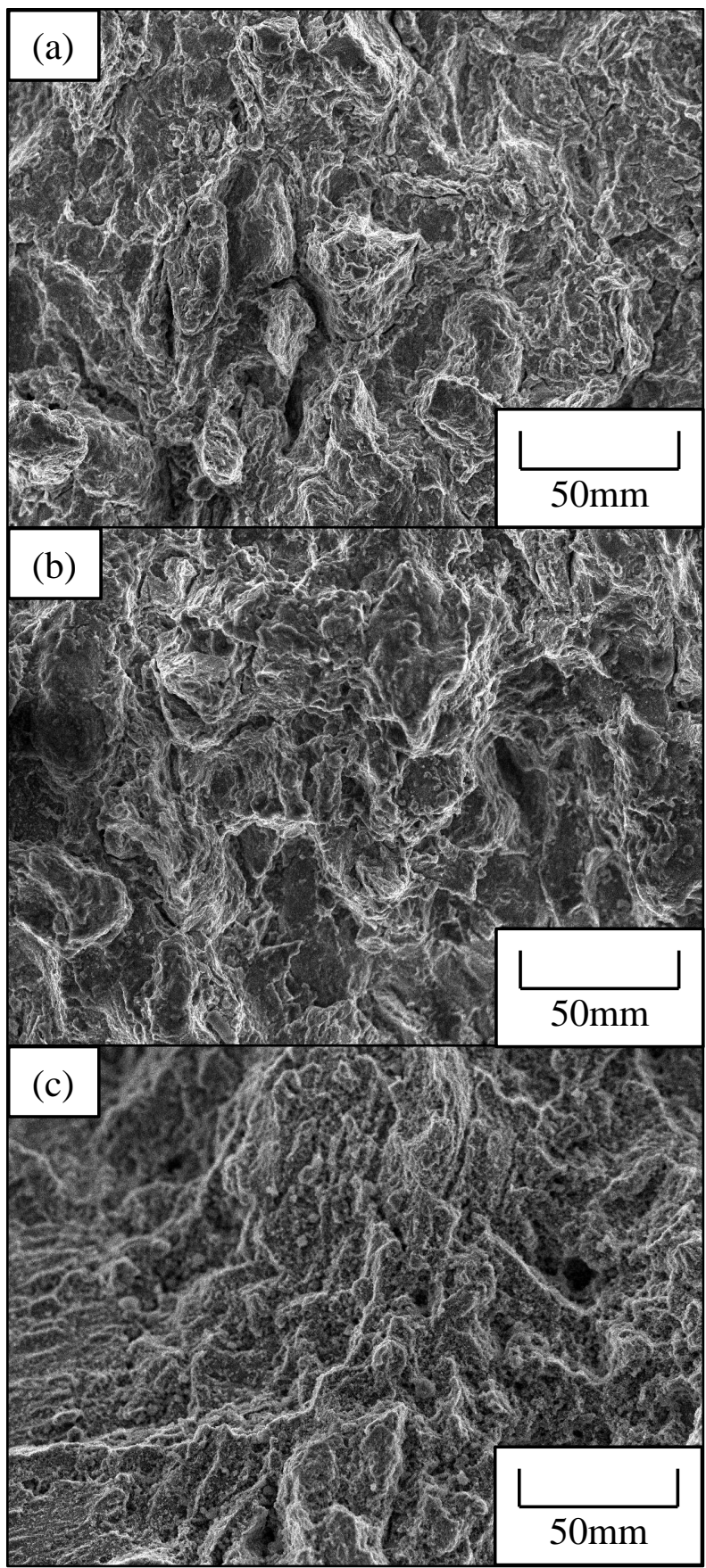


Fig.2.4-3 SEM fractographs of Mg-9%Al, (a)hot pressed at 688 K, (b)resinterd at 823 K, (c) resinterd at 923 K.

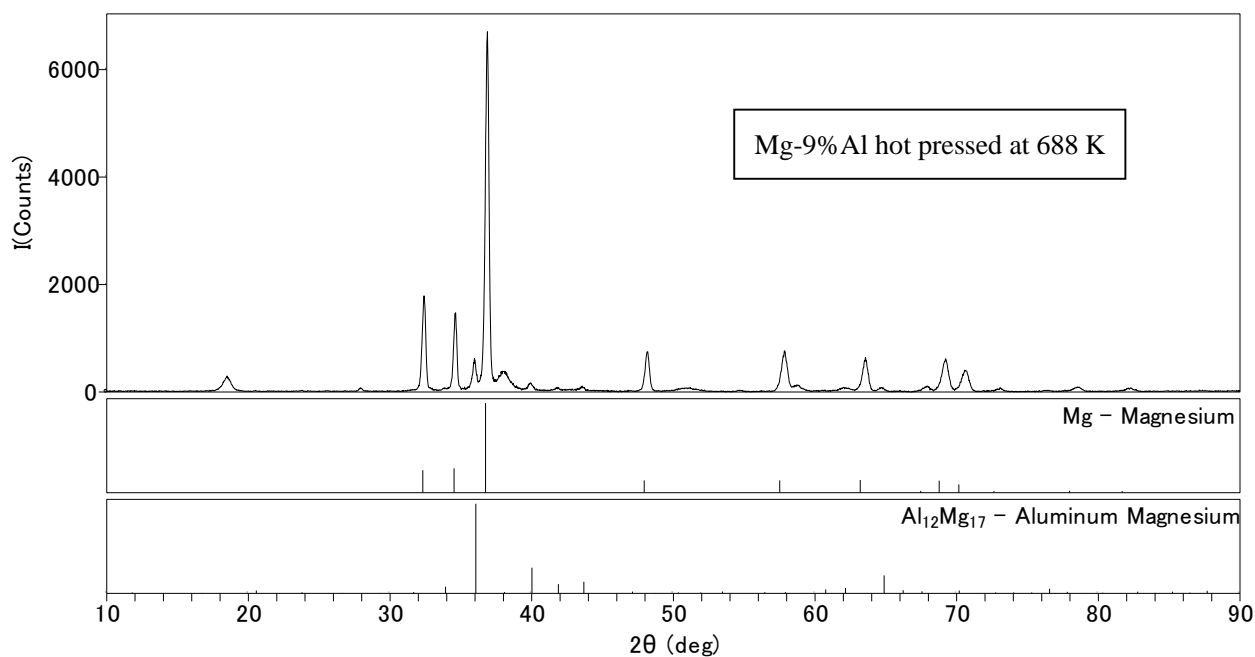


Fig.2.4-4 X-ray diffraction pattern of Mg-9%Al sintered at 688 K.

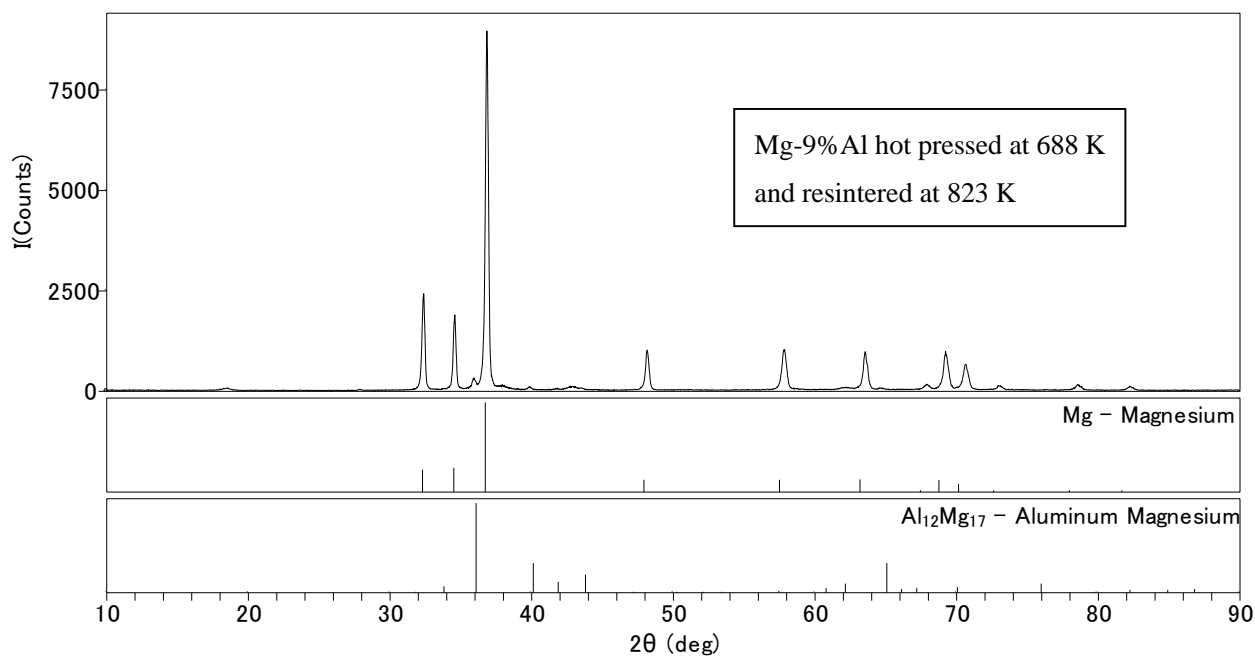


Fig.2.4-5 X-ray diffraction pattern of Mg-9%Al sintered at 688 K and resintered at 823 K.

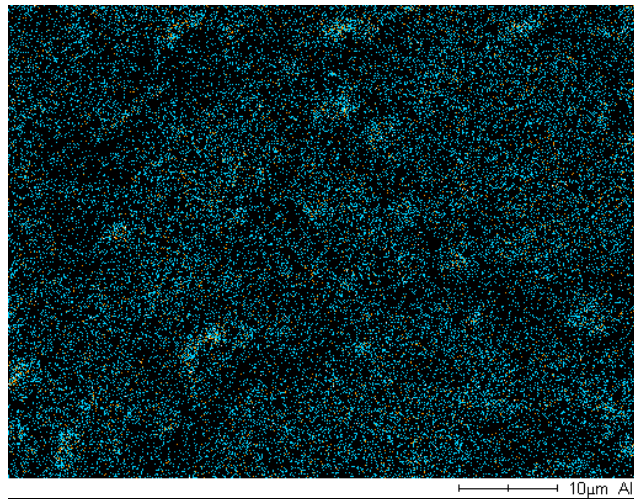
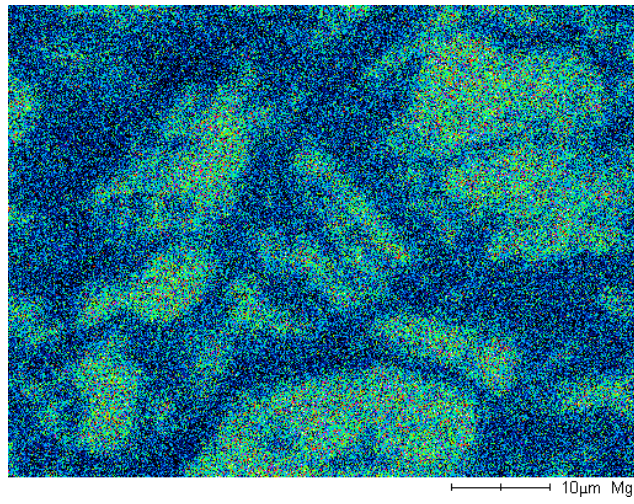
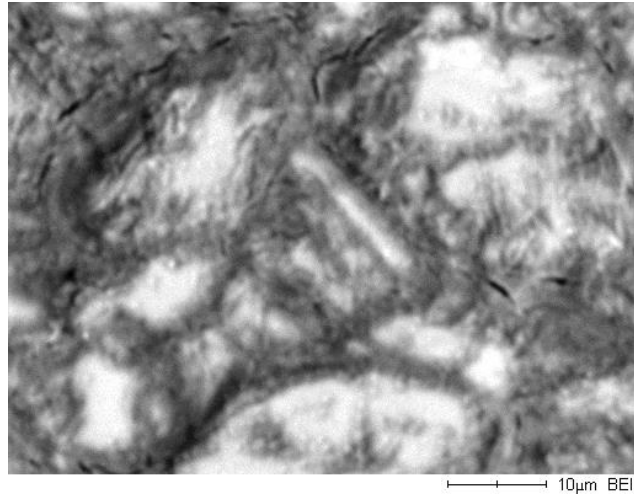


Fig.2.4-6 SEM image and EDS mapping of Mg-9%Al alloys sintered at 688 K

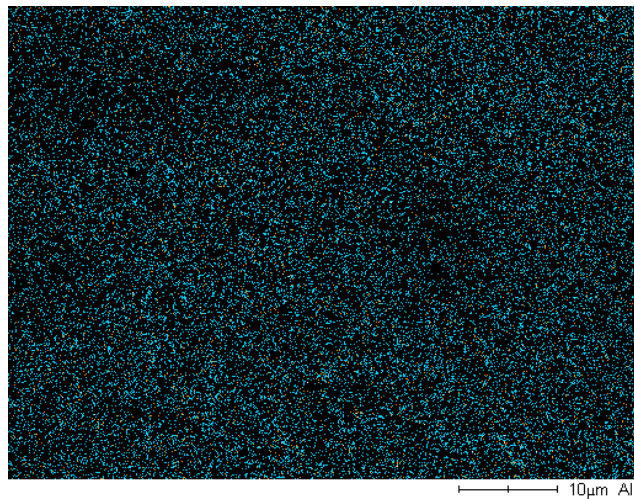
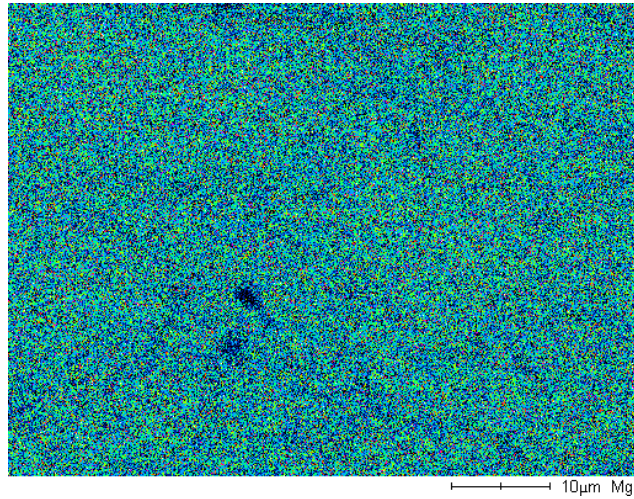
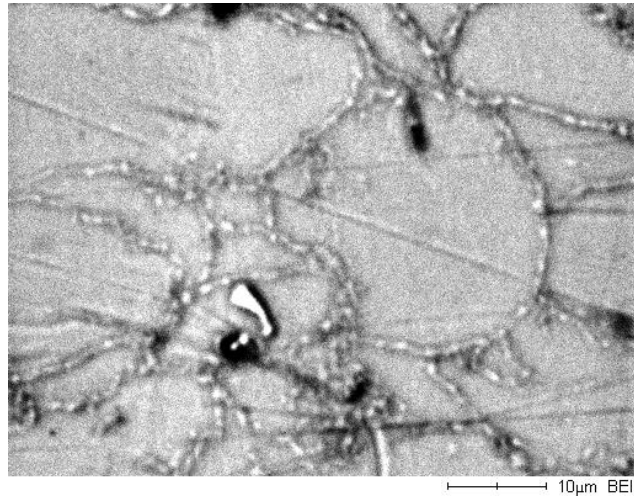


Fig.2.4-7 SEM image and EDS mapping of Mg-9%Al alloys sintered at 688 K and resintered at 923 K.

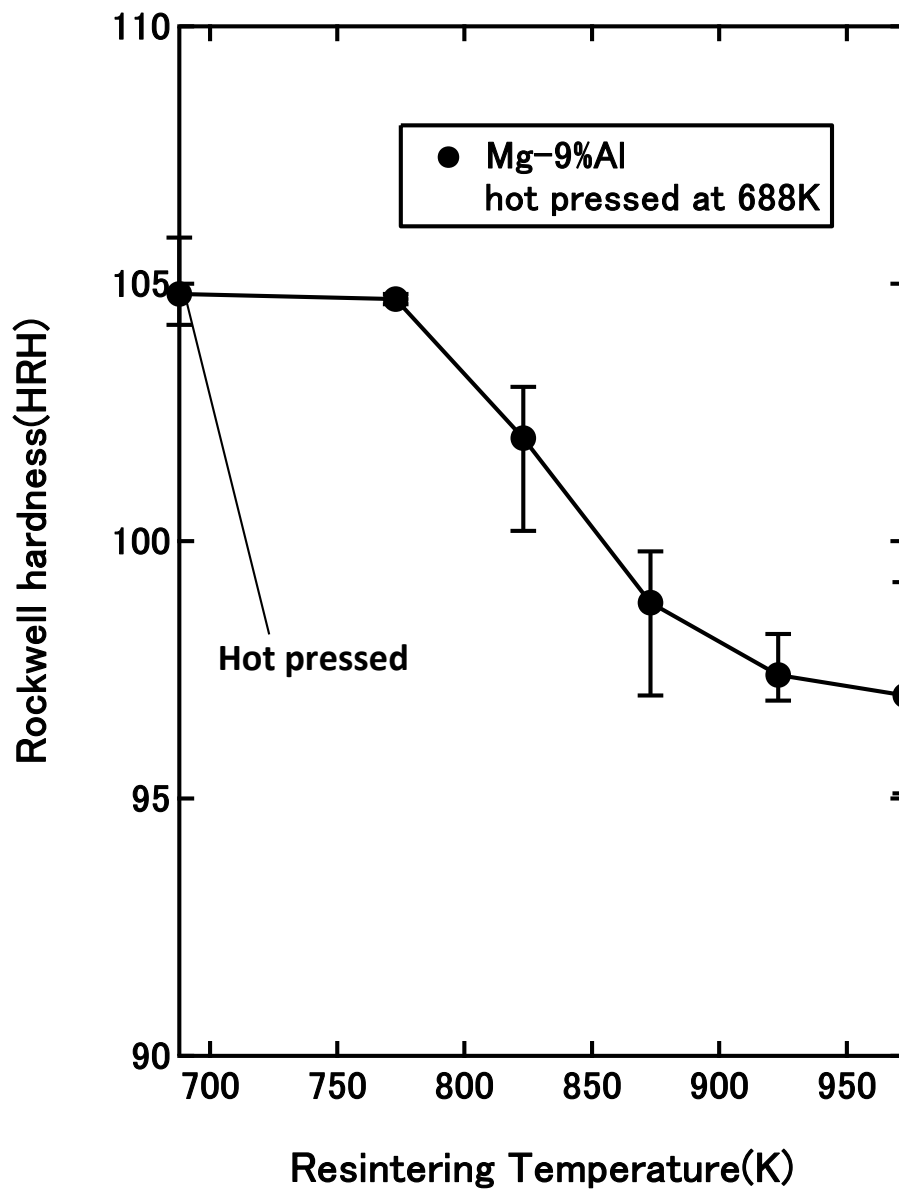


Fig.2.4-8 Rockwell hardness of Mg-9%Al as a function of resintering temperature.

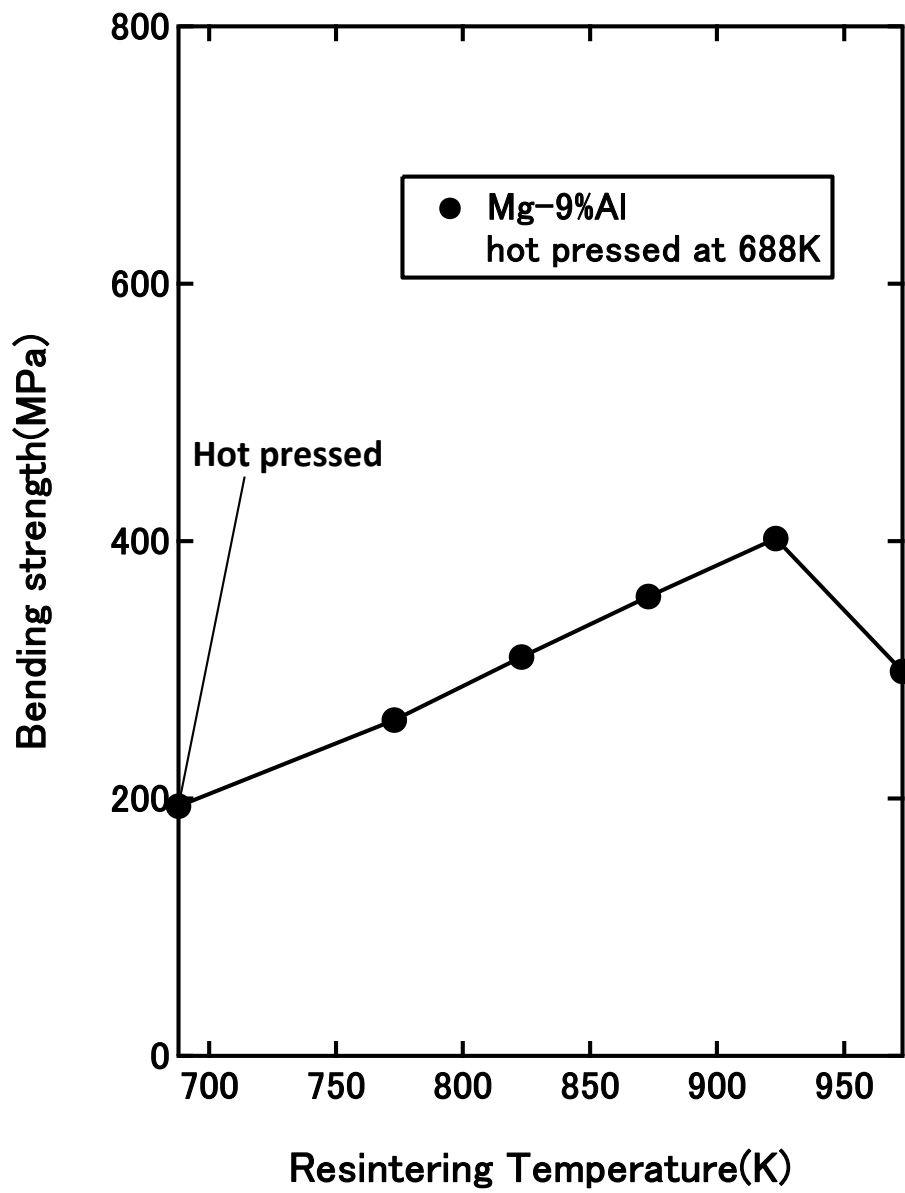


Fig.2.4-9 Bending strength of Mg-9%Al as a function of resintering temperature.

2.5. (Mg-9%Al)-13%B₄C 系複合材料

Mg-Al 合金に B₄C を添加し、粉末冶金法による粒子分散強化型複合材料の作製を試みた。焼結は Mg-Al 系で有効であった二段焼結を行なった。また、ホットプレスでの焼結温度の違いによる影響を調べるため 688 K と 748 K で焼結し、比較を行なった。

2.5.1. 密度

(Mg-9%Al)-13%B₄C の化学変化を考慮しない場合の理論密度は 1.87 g/cm³ である。Fig.2.5-1 に (Mg-9%Al)-13%B₄C 系における密度と焼結温度の関係を示す。688 K でホットプレスした試料の密度は 1.85 g/cm³、相対密度は 99% である。二段焼結を行った場合、再焼結温度が高くなるにつれ密度が上昇し、833 K で密度は 1.90 g/cm³、相対密度は 102% を示す。しかし、それを超えると低下し始める。このことから、B₄C を添加した場合、固相での焼結のみでは不十分であり十分な焼結体を得るためには液相下での焼結が必要であると思われる。また、高温での密度低下は過剰な焼結による空孔の発生が原因であると考えられる。B₄C を添加したことにより融点が低下したためと考えられる。そのため、最適な焼結温度は 833 K であると考えられる。また、748 K でホットプレスした試料では密度の向上が見られ、ホットプレスのみでの試料でも密度 1.90 g/cm³、相対密度 102% と高い値を示した。

2.5.2. 組織観察

Fig.2.5-2 および Fig.2.5-3 に (Mg-9%Al)-13%B₄C 系における組織写真を示す。いずれの試料でも添加粒子の均一な分散が認められる。まず、Fig.2.5-2 に示す 688 K でホットプレスした試料について見てみる。再焼結温度 773 K ~ 833 K の試料では変化は少ないが、873 K の試料では結晶粒の粗大化が見られ、923 K の試料では焼結時に過剰に発生した液相が粒界に入り込み組織が明瞭でなくなっている。このことから 873 K 以上の試料では焼結が過剰であると考えられる。また、Fig.2.5-3 に示す 748 K でホットプレスした試料においても 773 K ~ 833 K では変化は見られず、それを超える 843 K の試料では結晶粒の粗大化が認められるため、適切な焼結温度は 833 K 以下であると考えられる。

Fig.2.5-4 および Fig.2.5-5 に (Mg-9%Al)-13%B₄C 系における XRD の結果を示す。(Mg-9%Al)-13%B₄C 系では Mg と B の反応生成物である MgB₂ はこの焼結条件では検出されなかった。Fig.2.5-6, Fig.2.5-7 および Fig.2.5-8 に (Mg-9%Al)-13%B₄C 系における EDS のマッピングを示す。再焼結前の試料では Al および B が Mg 同士の界面に沿って広がっているのに対して、再焼結後では Al および B が全体に拡散しているのがわかる。このことから、高温での再焼結を行うことによって焼結が進んだと考えられる。Fig.2.5-9 に (Mg-9%Al)-13%B₄C 系における破面写真を示す。748 K で加圧焼結を行い 833 K で再焼結を行った試料では破壊は脆性的であった。さらに組織が不均一であり Fig.2.5-9(b) に示すような粗大化したデンドライト組織が観察された。この組織は破壊の起点になった可能性があり、液相が発生した部分で形成されたと考えられる。

2.5.3. 機械的性質

- ・ロックウェル硬さ

B₄C はダイヤモンドや cBN (立方晶窒化ホウ素) に次ぐ硬さを持つ物質であるため B₄C との複合化によって硬さの向上が見込める。Fig.2.5-10 に (Mg-9%Al)-13%B₄C 系におけるロックウェル硬さと焼結温度の関係を示す。(Mg-9%Al)-13%B₄C 系では硬さは密度と良い対応を示した。焼結温度 688 K の資料にお

いては再焼結により硬さが向上し、再焼結温度 813 K でロックウェル硬さ 115 HRH を示した。また、748 K で加圧焼結を行った試料では再焼結前後ではほとんど違いが現れず、ホットプレスのための試料が最大で 112 HRH を示した。(Mg-9%Al)-13%B₄C 系ではいずれの試料においても Mg-9%Al を超える硬さを示した。そのため、Mg と B₄C の複合化が行われたと考えられる。

・曲げ強さ

Fig.2.5-11 に(Mg-9%Al)-13%B₄C 系における曲げ強さと焼結温度の関係を示す。(Mg-9%Al)-13%B₄C 系については焼結温度の上昇とともに曲げ強さが向上するという結果が得られた。焼結温度 688 K では再焼結温度 823 K 以上で、焼結温度 748 K の試料では再焼結温度 833 K 以上で曲げ強さが低下している。曲げ強さの低下は過剰な焼結による結晶粒の粗大化が原因であると考えられる。焼結温度 688 K、再焼結温度 813 K で曲げ強さ 422 MPa を示した。また、748 K で加圧焼結を行った試料ではさらに高い値を示し、最高値は再焼結温度 833 K で曲げ強さ 483 MPa を示した。

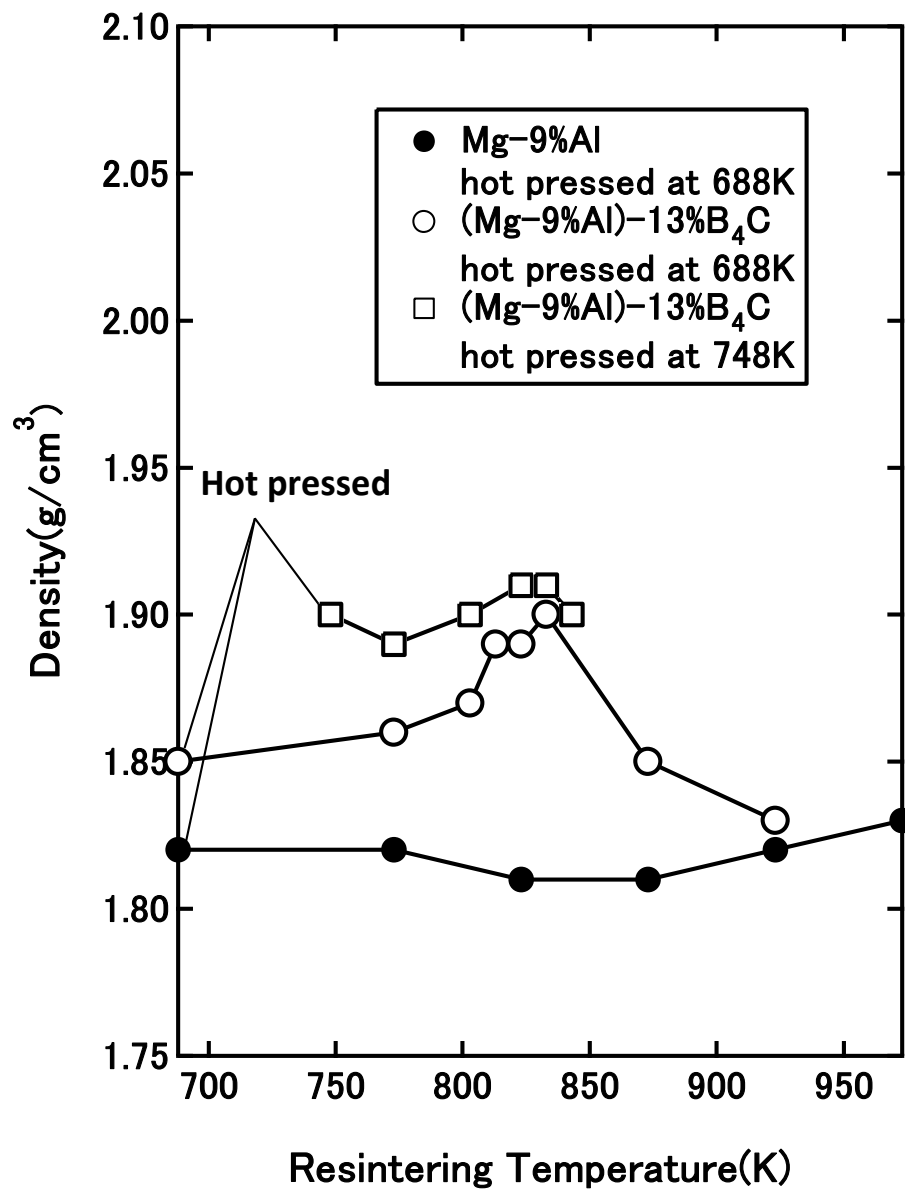
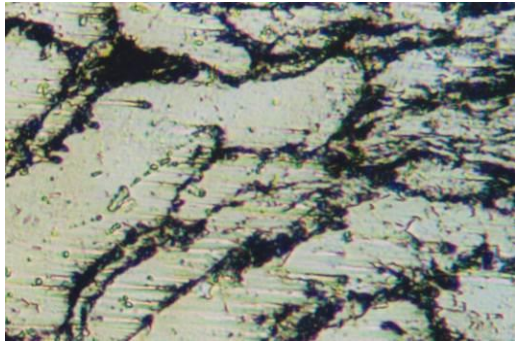
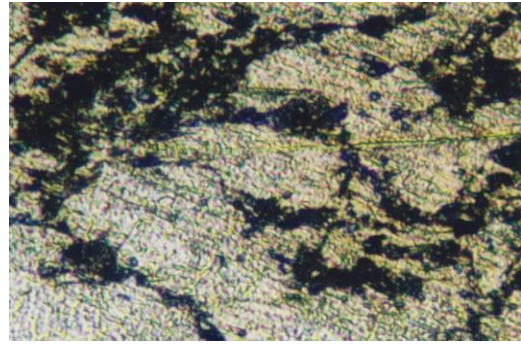


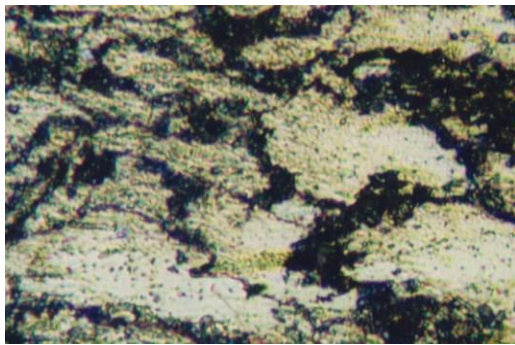
Fig.2.5-1 Density of (Mg-9%Al)-13%B₄C as a function of resintering temperature.



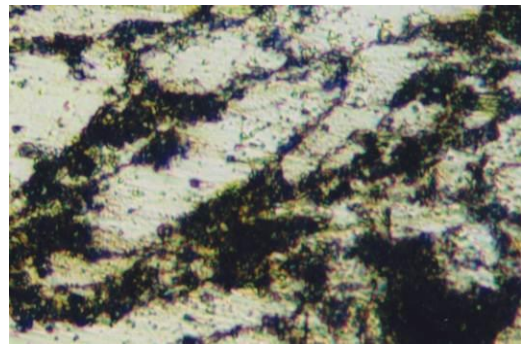
As sintered at 688 K



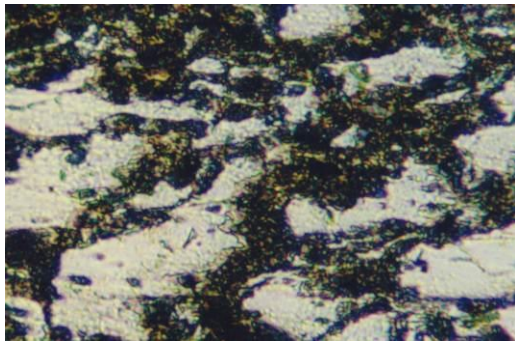
Resintered at 773 K



Resintered at 803 K



Resintered at 813 K



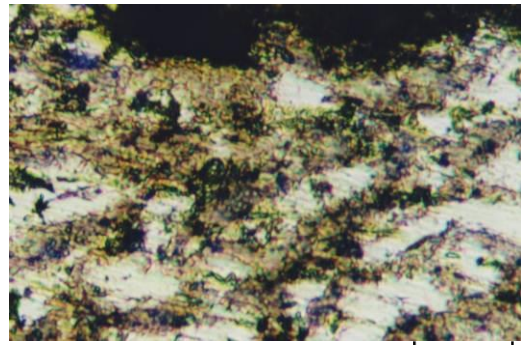
Resintered at 823 K



Resintered at 833 K



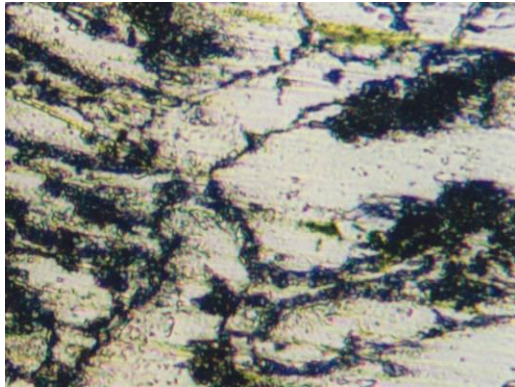
Resintered at 873 K



Resintered at 923 K

20μm

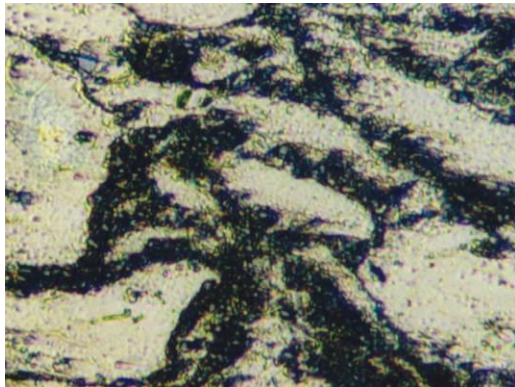
Fig.2.5-2 Optical micrographs of (Mg-9%Al)-10vol%B₄C alloys sintered at 688 K as a function of resintering temperature.



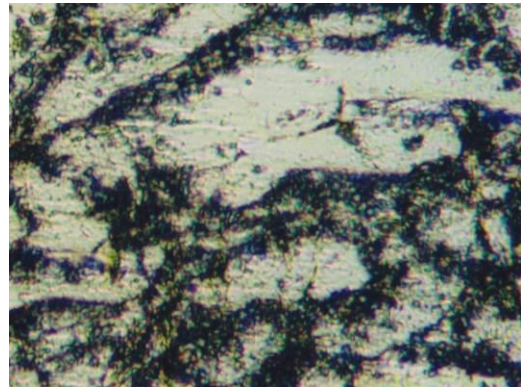
As sintered at 748 K



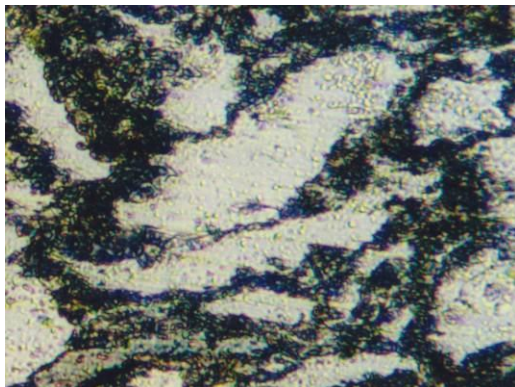
Resintered at 773 K



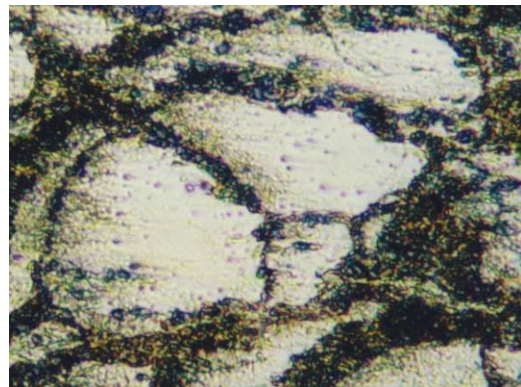
Resintered at 803 K



Resintered at 823 K



Resintered at 833 K



Resintered at 843 K

20μm

Fig.2.5-3 Optical micrographs of (Mg-9%Al)-10vol%B₄C alloys sintered at 748 K as a function of resintering temperature.

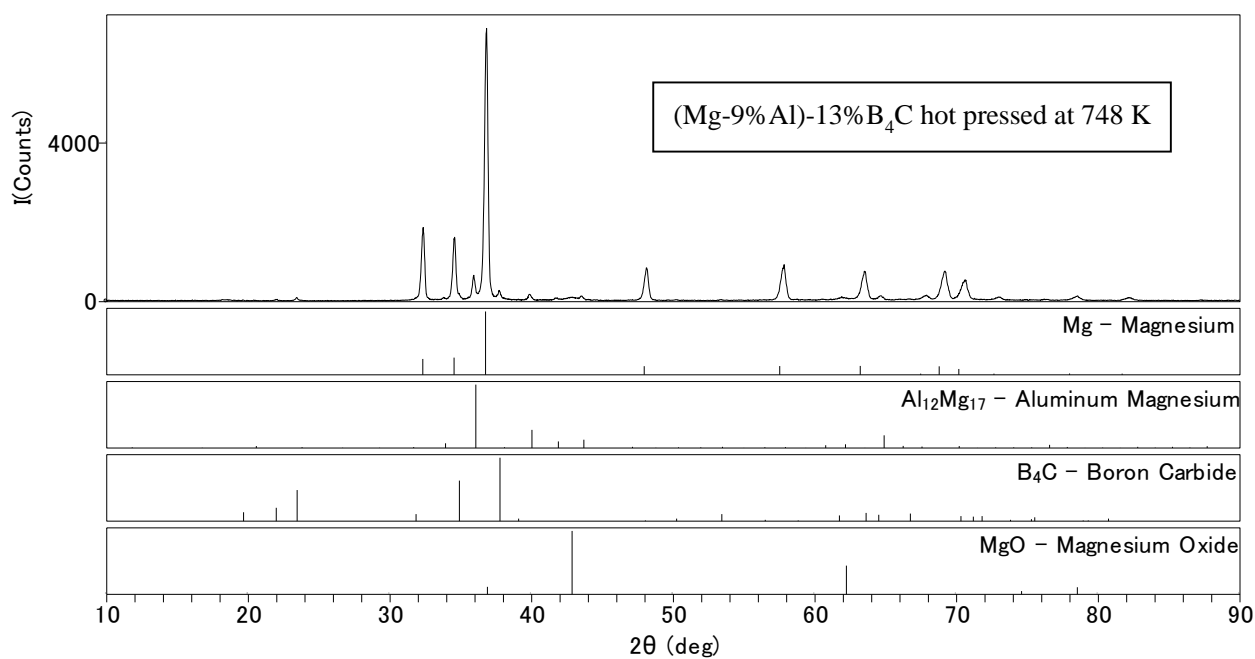


Fig.2.5-4 X-ray diffraction pattern of (Mg-9%Al)-13%B₄C sintered at 748 K.

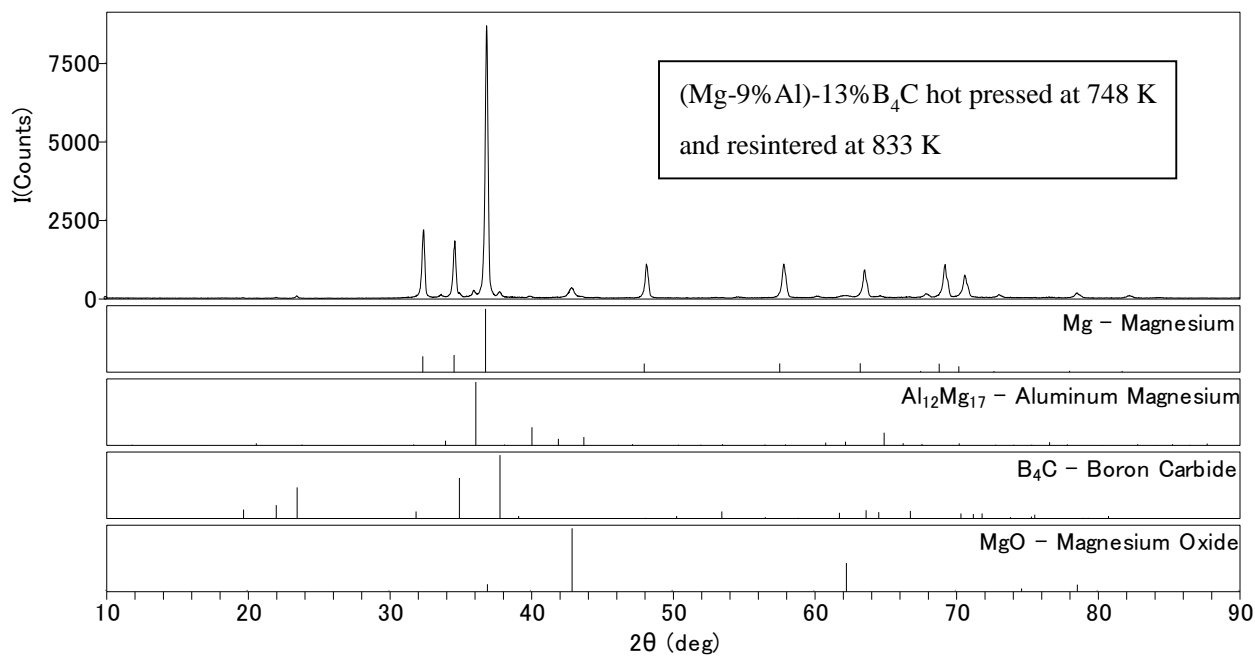


Fig.2.5-5 X-ray diffraction pattern of (Mg-9%Al)-13%B₄C sintered at 748 K and resintered at 833 K.

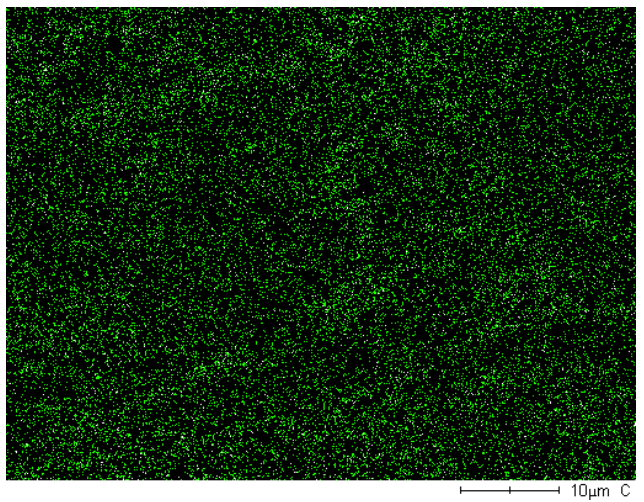
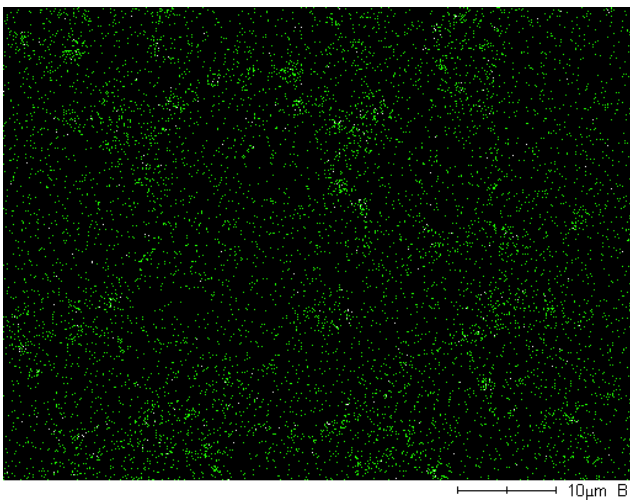
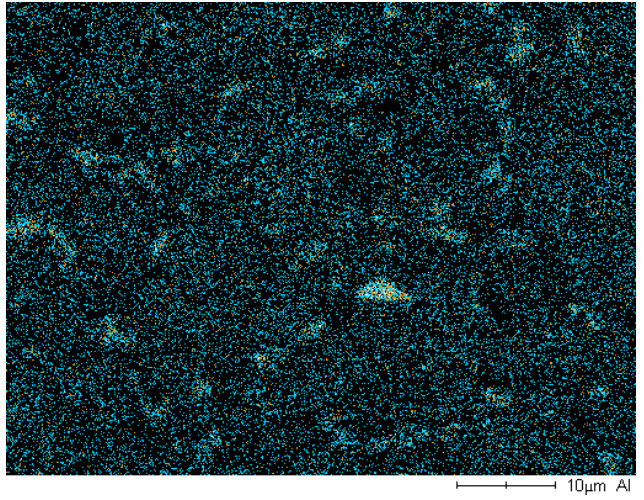
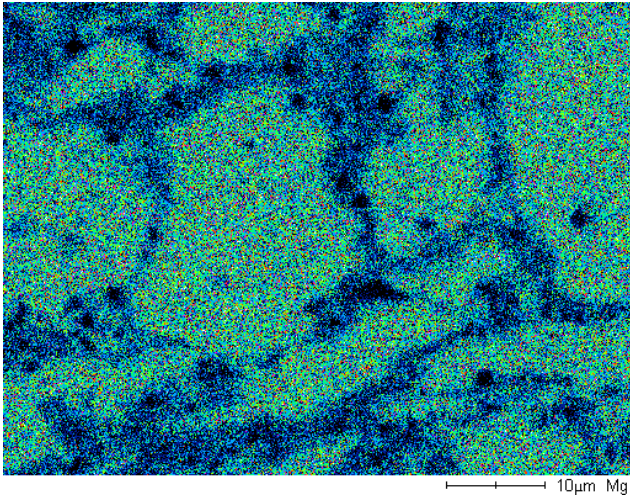
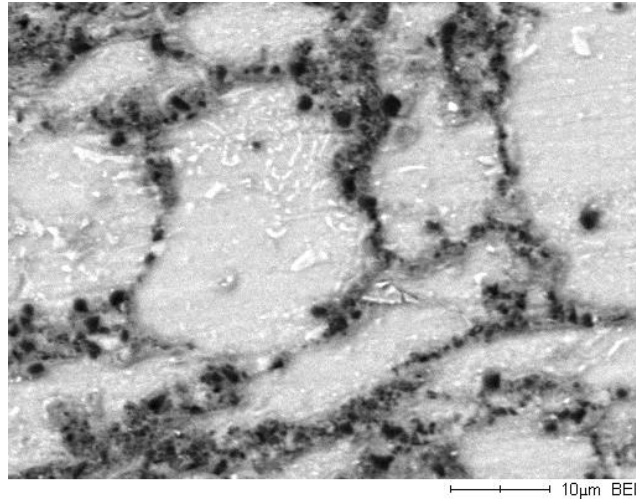


Fig.2.5-6 SEM image and EDS mapping of (Mg-9%Al)-10vol%B₄C alloys sintered at 748 K.

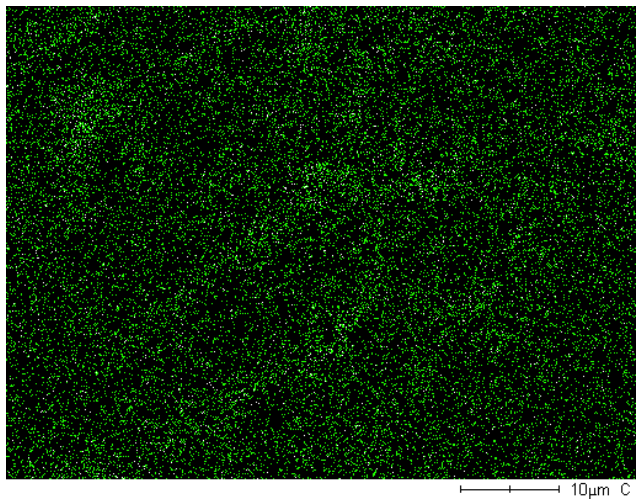
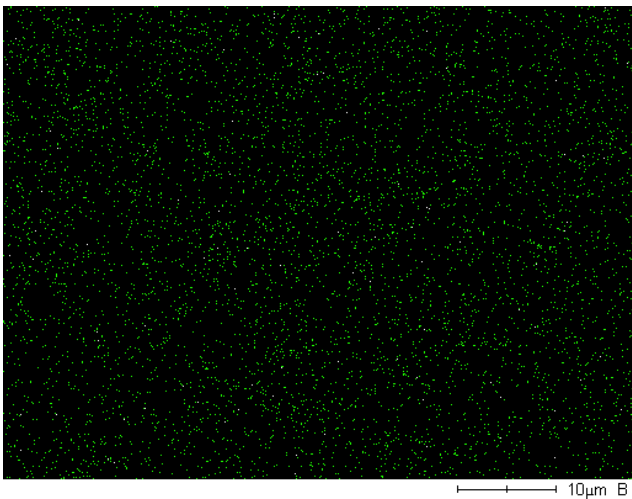
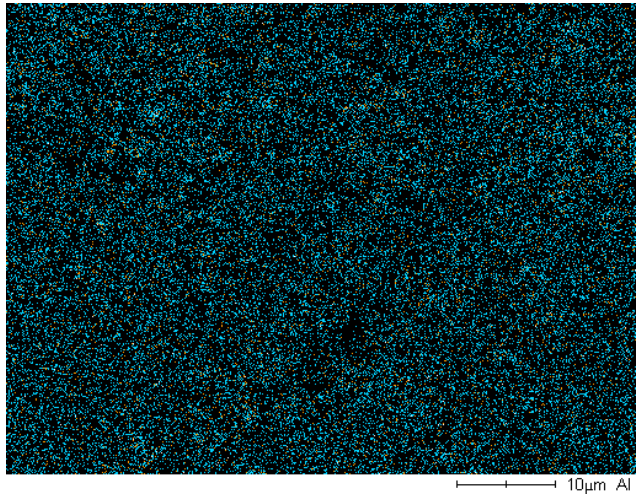
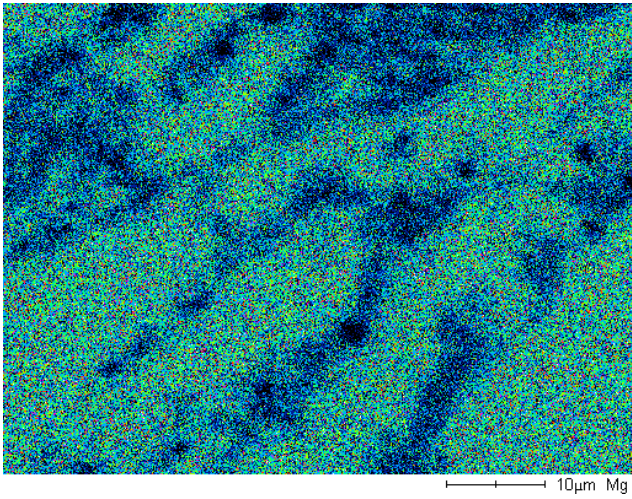
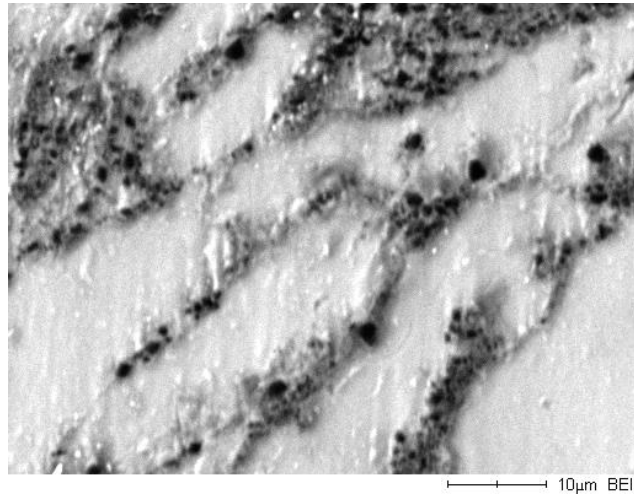


Fig.2.5-7 SEM image and EDS mapping of (Mg-9%Al)-10vol%B₄C alloys sintered at 748 K and resintered at 773 K.

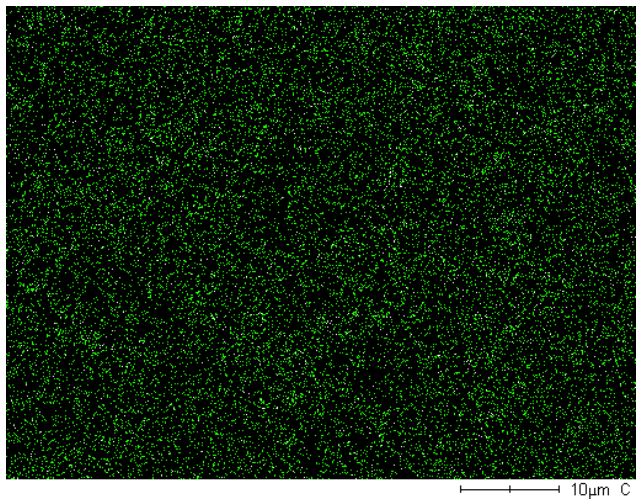
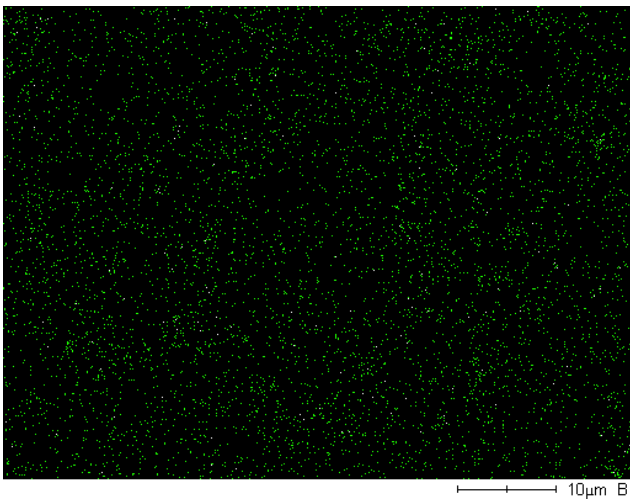
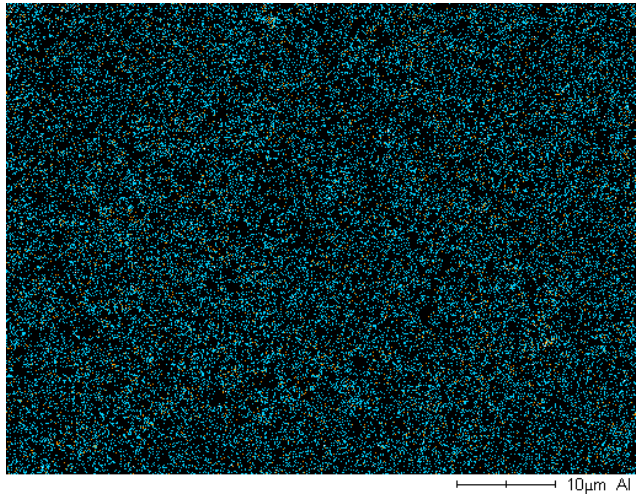
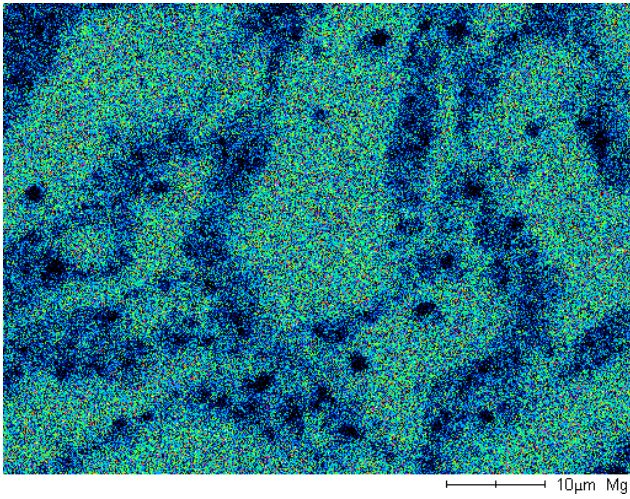
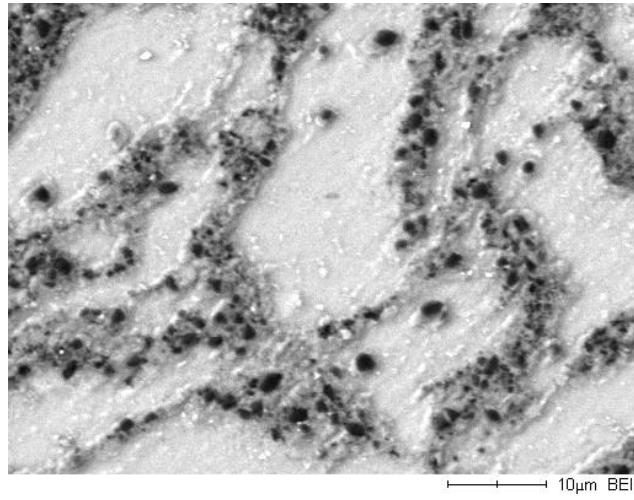


Fig.2.5-8 SEM image and EDS mapping of (Mg-9%Al)-10vol%B₄C alloys sintered at 748 K and resintered at 833 K.

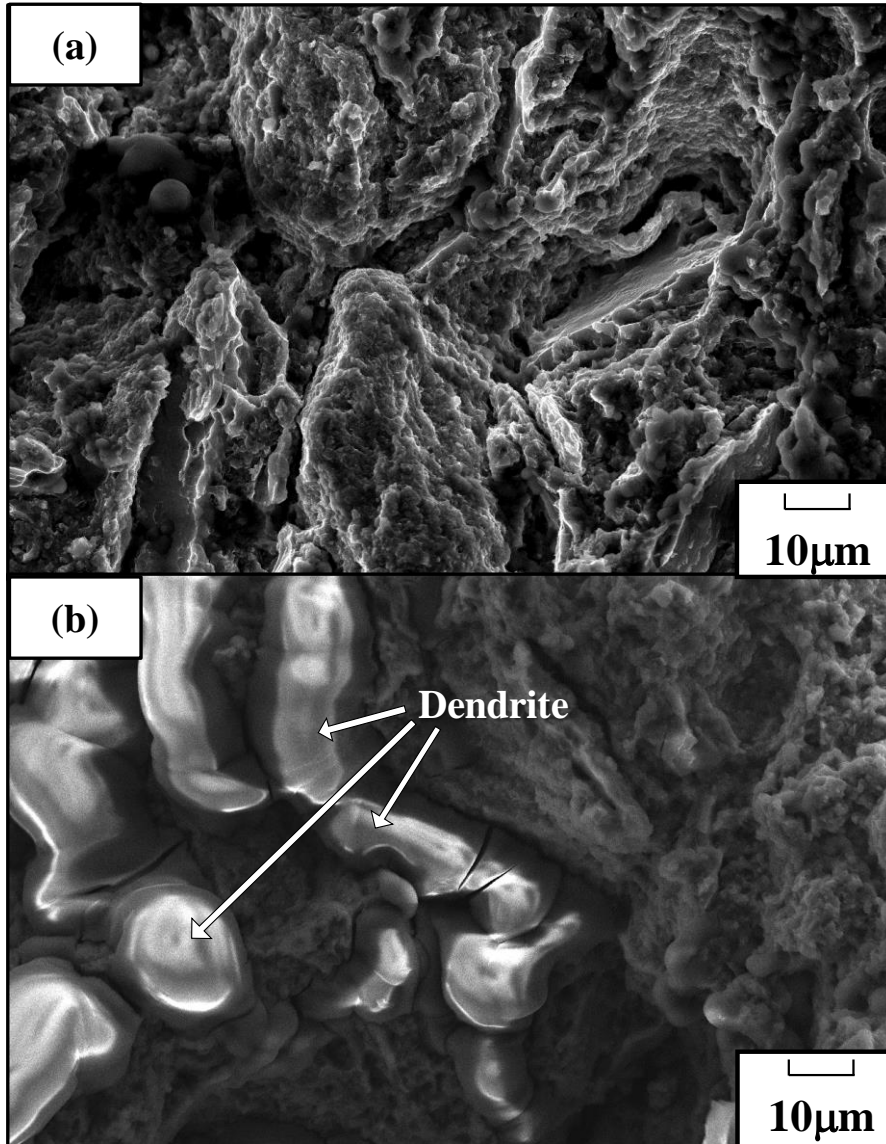


Fig.2.5-9 SEM fractography of (a)(Mg-9%Al)-13%B₄C alloys sintered at 748 K and resintered at 833 K, (b)dendrite in (Mg-9%Al)-13%B₄C alloys sintered at 748 K and resintered at 833 K.

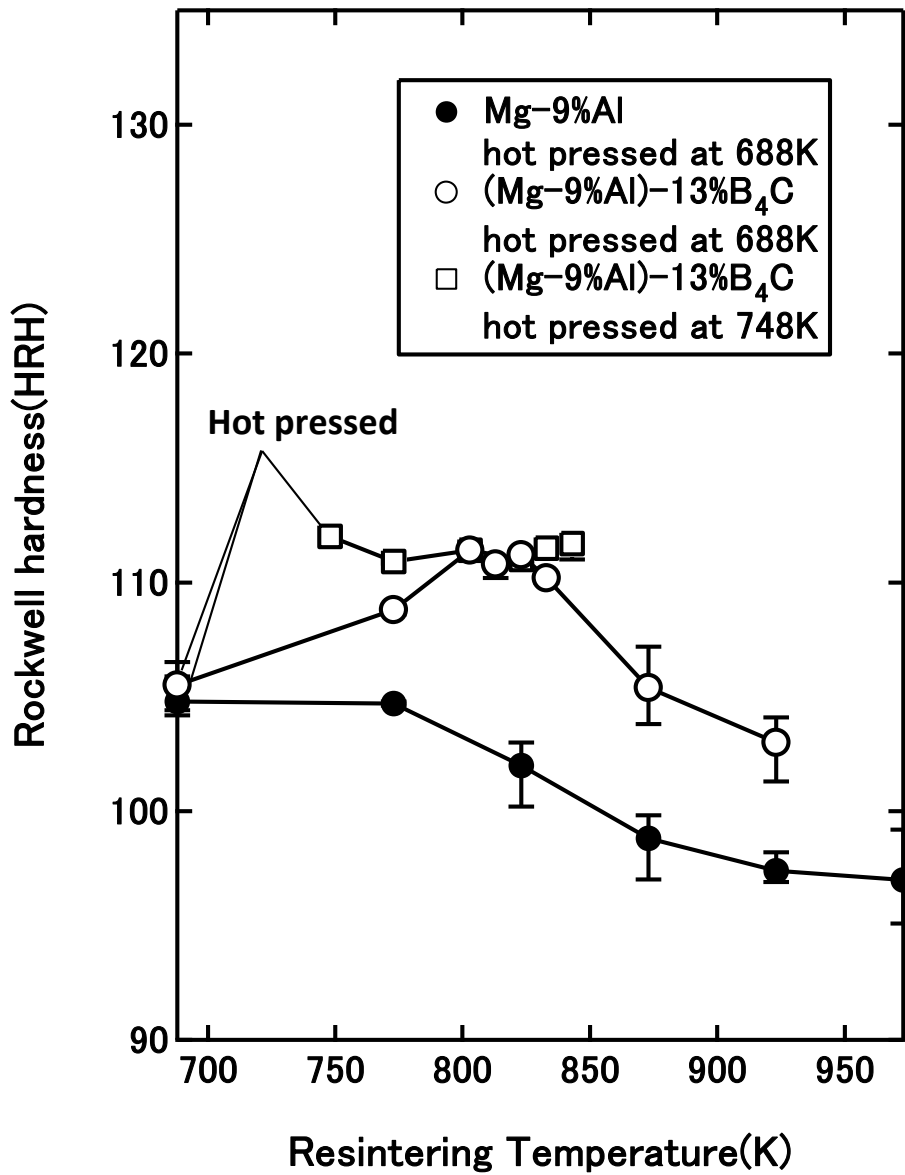


Fig.2.5-10 Rockwell hardness of (Mg-9%Al)-13%B₄C as a function of resintering temperature.

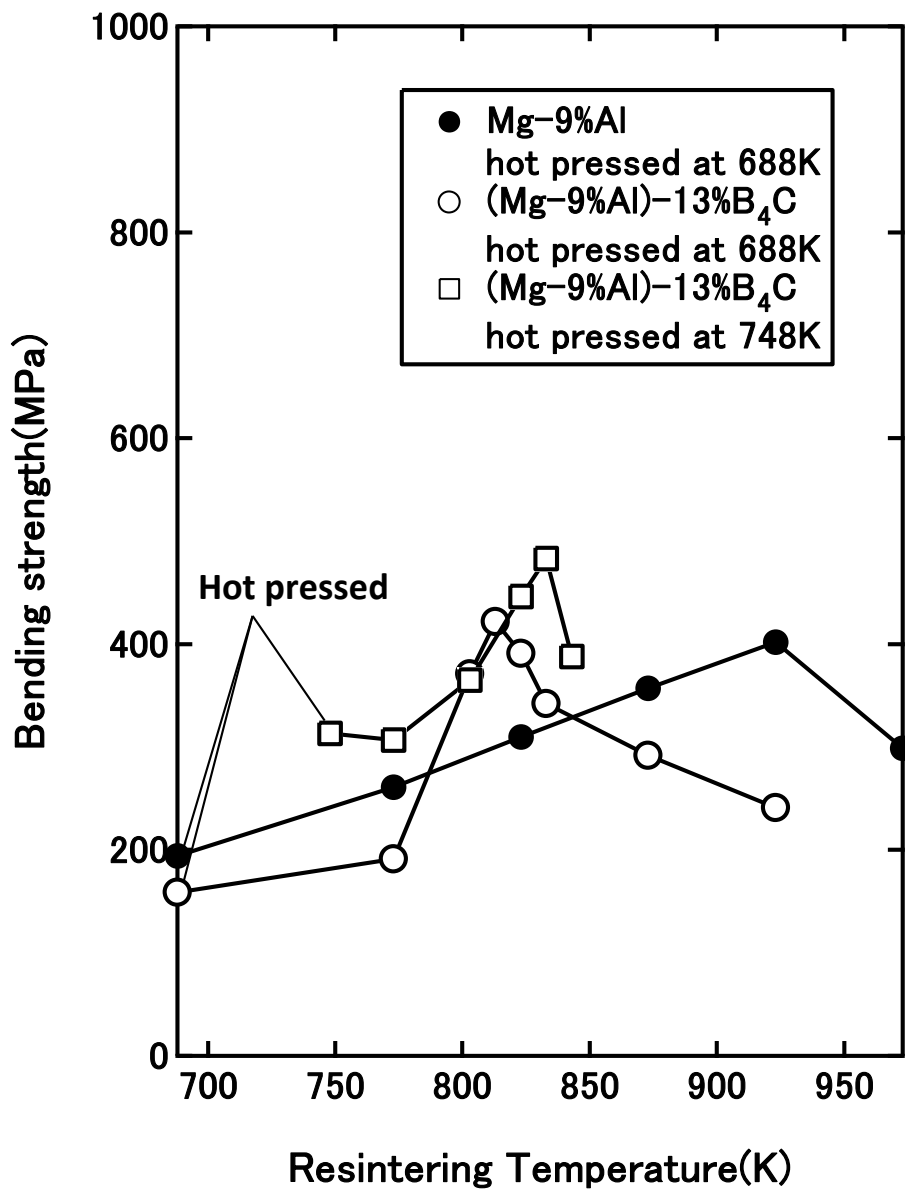


Fig.2.5-11 Bending strength of (Mg-9%Al)-13%B₄C as a function of resintering temperature.

2.6. 粉末のメカニカルアロイング処理

組織の微細化および分散性の向上のための手法として、粉末のメカニカルアロイング処理を検討した。ここではメカニカルアロイング処理により複合化が行なわれているか検証するために顕微鏡による観察とマイクロビッカース硬さの測定を行なった。ここでは Mg-14%B₄C 粉末を用いた。

2.6.1. メカニカルアロイング粉末の顕微鏡写真

Fig.2.6-1 にメカニカルアロイングを行った Mg-14%B₄C (10vol%B₄C) 粉末の金属顕微鏡の写真を示す。メカニカルアロイング処理開始から 4 時間の時点では通常な粉末であるが、10 時間と 20 時間の時点では粒子の粗大化が見られ、24 時間では粗大化した粒子が粉砕されていて、粒子の粗大化と粉砕を繰り返しながら複合化されていく様子がわかる。

2.6.2. メカニカルアロイング粉末のマイクロビッカース硬さ

Fig.2.6-2 に Mg-14%B₄C 粉末におけるマイクロビッカース硬さとメカニカルアロイングの処理時間の関係を示す。Mg-14%B₄C 粉末のマイクロビッカース硬さは 4 時間の時点で 0.789 GPa であるが、20 時間の時点では 2.02 GPa まで上昇している。これはメカニカルアロイング処理時間の経過とともにマグネシウムより硬い B₄C との複合化が行われ、複合則により硬さが上昇したと考えられる。また 24 時間の時点で硬さの上昇が止まっていることから、24 時間のメカニカルアロイング処理によって十分な複合化ができたと言える。

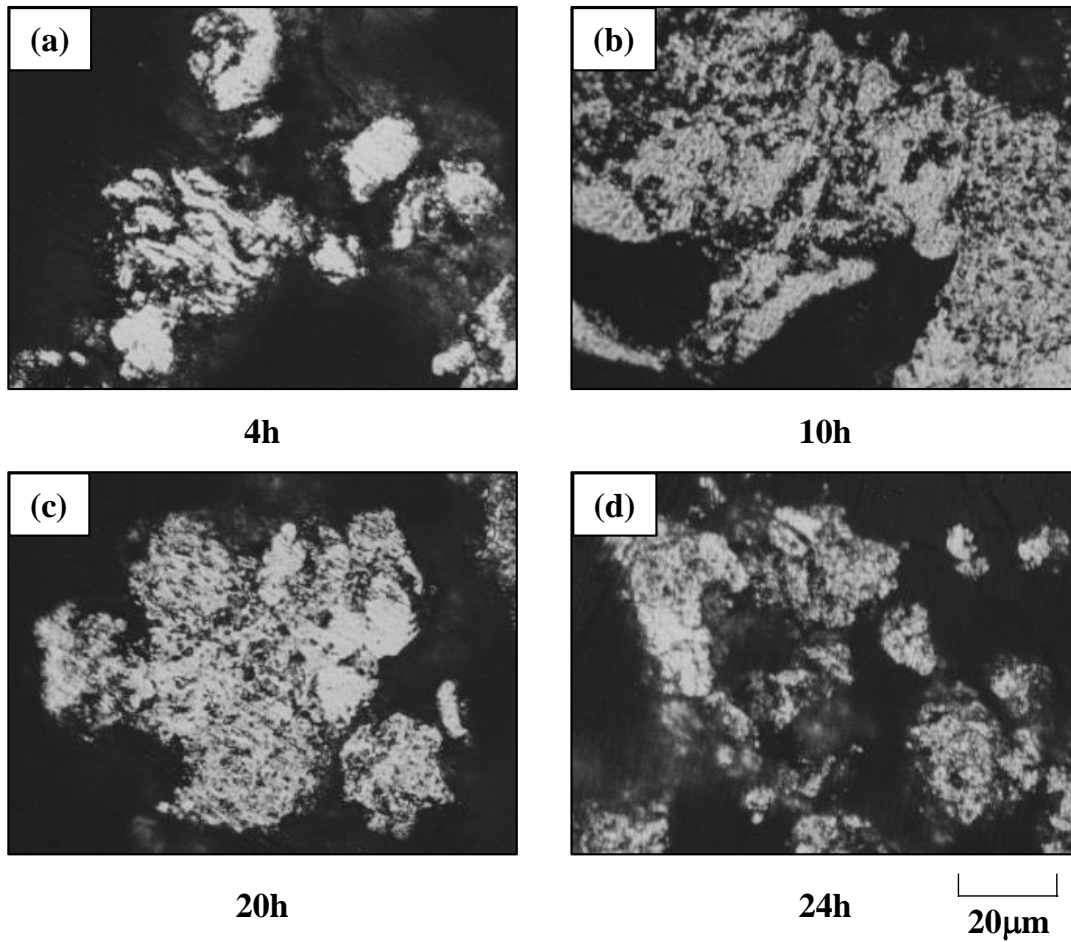


Fig.2.6-1 Optical micrographs of Mg-14%B₄C powder (a) mechanical alloyed for 4 hour image,(b) mechanical alloyed for 10 hour image, (c) mechanical alloyed for 20 hour image, (d) mechanical alloyed for 24 hour image.

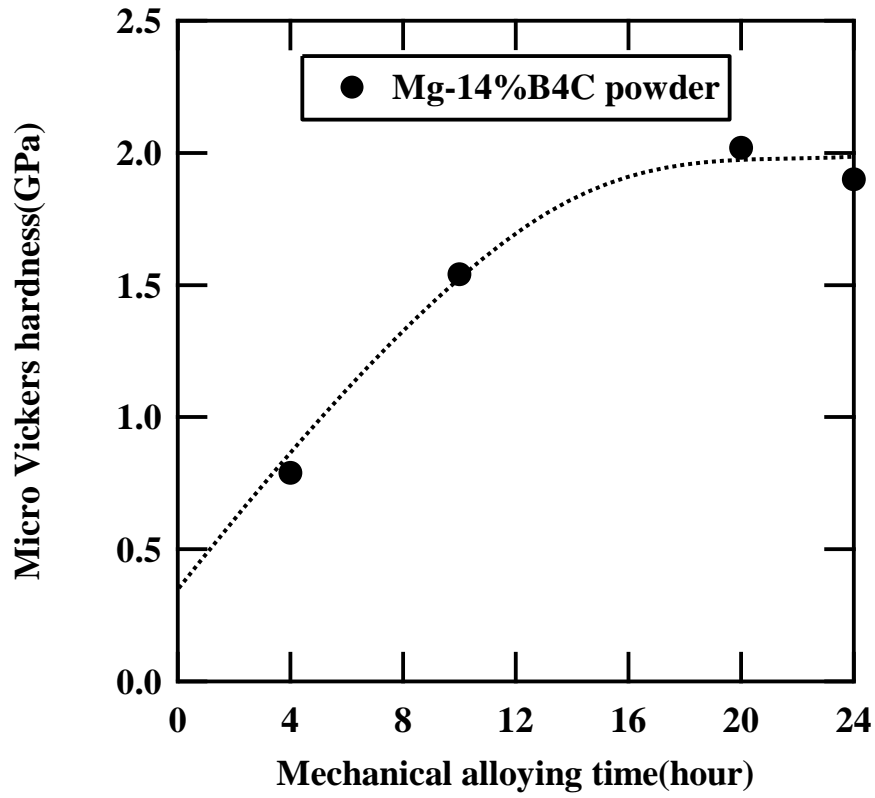


Fig.2.6-2 Micro Vickers hardness of Mg and B₄C powder as a function of mechanical alloying time.

2.7. (Mg-9%Al)-13%B₄C 系複合材料メカニカルアロイング材

(Mg-9%Al)-13%B₄C 系複合材料において B₄C の添加により機械的性質が向上した。しかし、曲げ試験での破断面を観察したところ、二段焼結を行なった試料では粗大化したデンドライト組織が確認された。このデンドライト組織は曲げ試験において破壊の起点になった可能性があり、析出強化においても析出相は微細に分散していることが好ましい。そのため、デンドライト組織の粗大化を抑制できれば機械的性質の更なる向上が見込める。そこで、原料粉末のメカニカルアロイング処理を試みた。

2.7.1. 密度

Fig.2.7-1 にメカニカルアロイング処理を行なった (Mg-9%Al)-13%B₄C 系（以下、(Mg-9%Al)-13%B₄C(MA)系と記述する）における密度と焼結温度の関係を示す。粉末のメカニカルアロイング処理を行なったことで焼結密度の向上が見られた。748 K でホットプレスした試料で密度 190 g/cm³を示し、再焼結温度が高くなるにつれ密度が上昇し、833 K で密度は 1.94 g/cm³、相対密度は 104%を示す。しかし、843 K を超えると低下し始める。相対密度が 100%を超える原因としては化学反応によって原料粉の Mg, Al, B₄C より比重の大きい物質が生成されることが考えられる。このことから、B₄C を添加した場合、固相での焼結のみでは不十分であり十分な焼結体を得るためには液相下での焼結が必要であると思われる。また、高温での密度低下は過剰な焼結による空孔の発生が原因であると考えられる。そのため、最適な焼結温度は 833 K および 843 K であると考えられる。

2.7.2. 組織観察

Fig.2.7-2 に(Mg-9%Al)-13%B₄C(MA)系における組織写真を示す。メカニカルアロイング処理後に焼結を行った試料では、より微細な組織を得ることができた。

Fig.2.7-3, Fig.2.7-4 および Fig.2.7-5 に(Mg-9%Al)-13%B₄C(MA)系における EDS のマッピングを示す。再焼結前の試料では B が Mg 同士の界面に沿って広がっているのに対して、再焼結後では B が全体に拡散しているのがわかる。このことから、高温での再焼結を行うことによって焼結が進んだと考えられる。Fig.2.7-6 に(Mg-9%Al)-13%B₄C 系における破面写真を示す。メカニカルアロイングを行った試料でも破壊は同じく脆性的であったがデンドライト組織は観察されず均一な組織が得られた。

2.7.3. 機械的性質

・ロックウェル硬さ

Fig.2.7-7 に(Mg-9%Al)-13%B₄C(MA)系におけるロックウェル硬さと焼結温度の関係を示す。(Mg-9%Al)-13%B₄C 系ではメカニカルアロイング処理を行なったことでロックウェル硬さが向上した。メカニカルアロイングにより B₄C の分散性が改善し、より複合化が進んだためと考えられる。

・曲げ強さ

Fig.2.7-8 に (Mg-9%Al)-13%B₄C(MA) 系における曲げ強さと焼結温度の関係を示す。(Mg-9%Al)-13%B₄C(MA)系については焼結温度の上昇とともに曲げ強さが向上するという結果が得られた。メカニカルアロイング処理を行った試料では、再焼結温度 833 K で曲げ強さ 833 K で 603 MPa を示した。メカニカルアロイング処理を行うことにより、曲げ強さが 25%向上しているため、結晶粒の微細化が行われたことと組織の不均一さが改善されたことにより曲げ強さが向上したと考えられる。

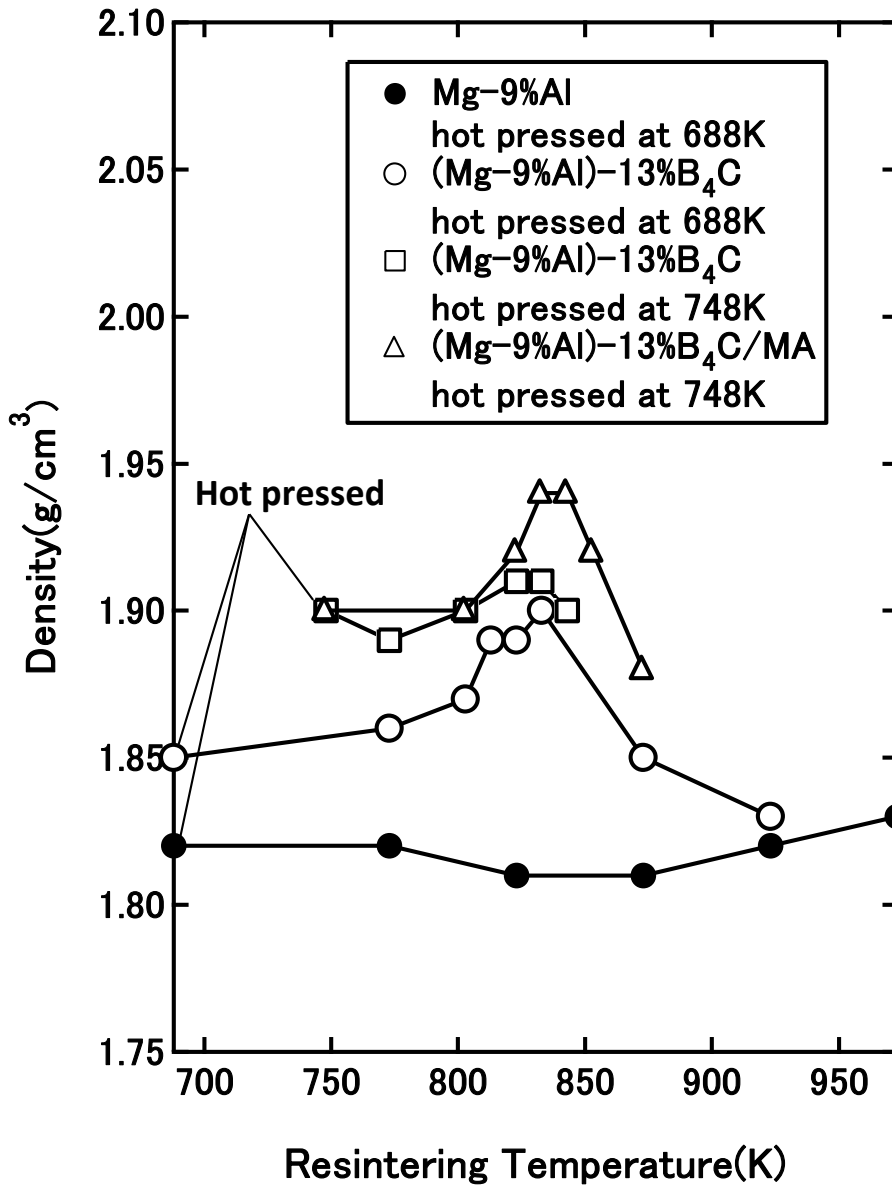


Fig.2.7-1 Density of (Mg-9%Al)-13%B₄C(MA) as a function of resintering temperature.

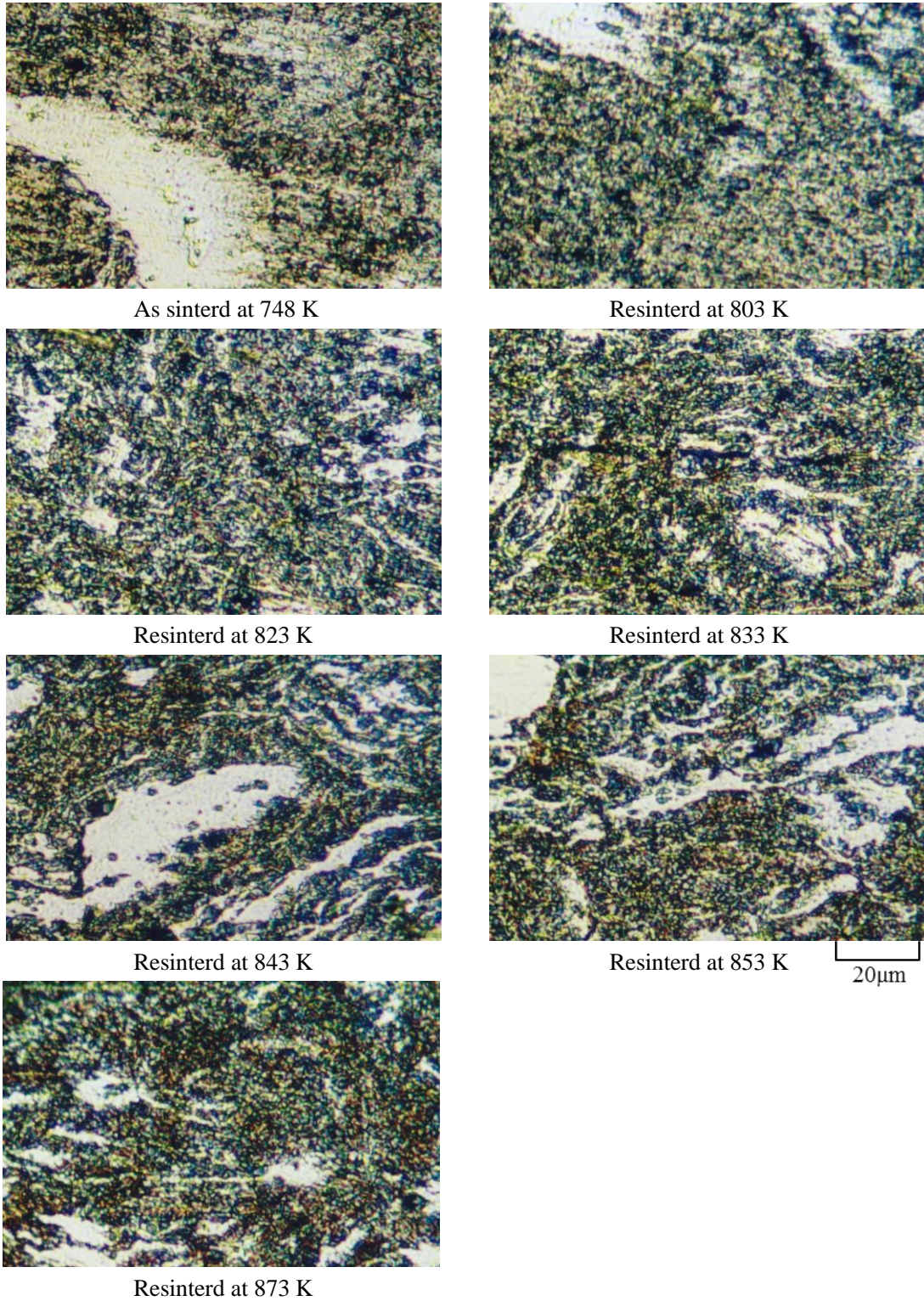


Fig.2.7-2 Optical micrographs of (Mg-9%Al)-10vol%B₄C(MA) alloys sintered at 748 K as a function of resintering temperature.

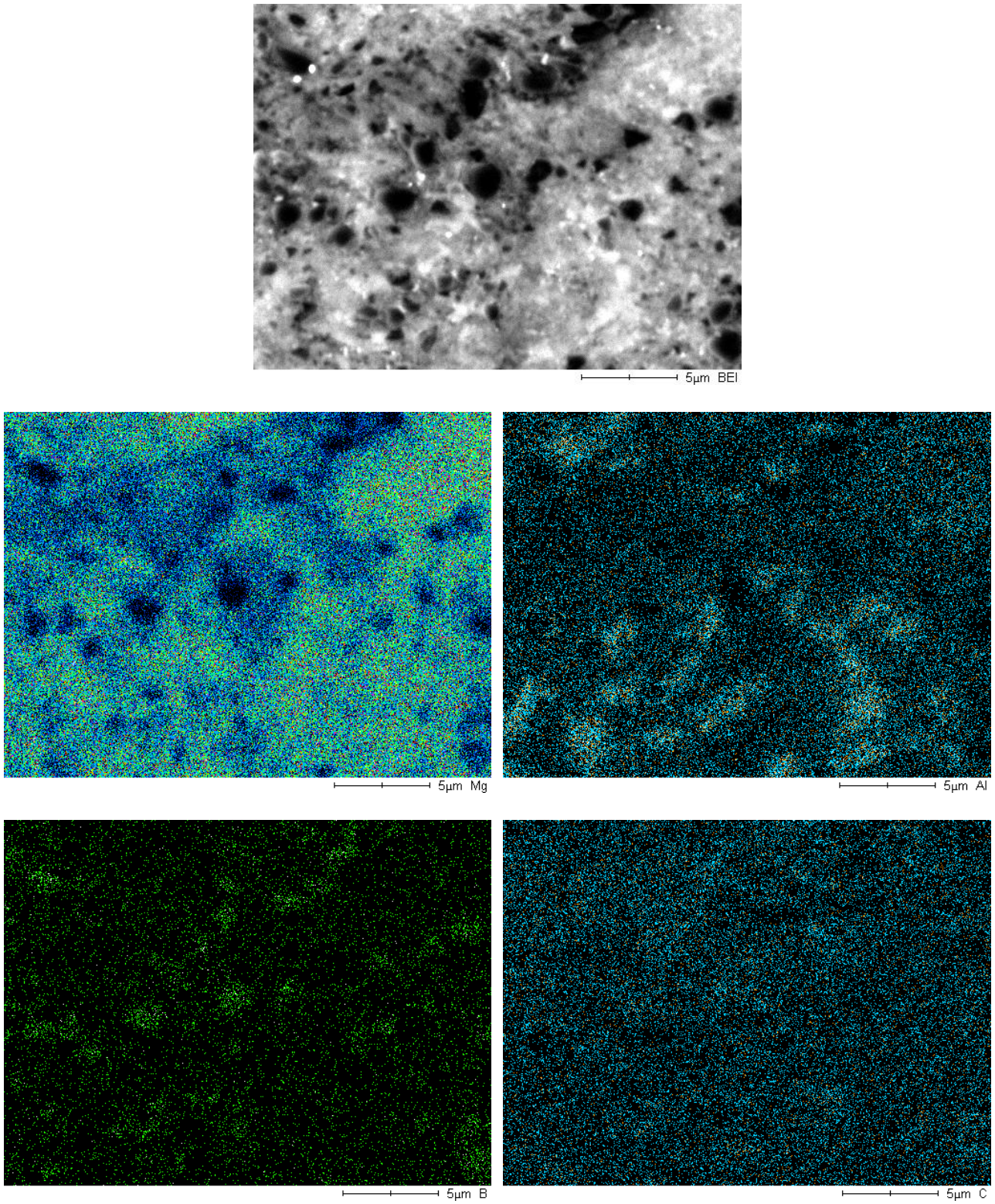


Fig.2.7-3 SEM image and EDS mapping of (Mg-9%Al)-10vol%B₄C(MA) alloys sintered at 748 K.

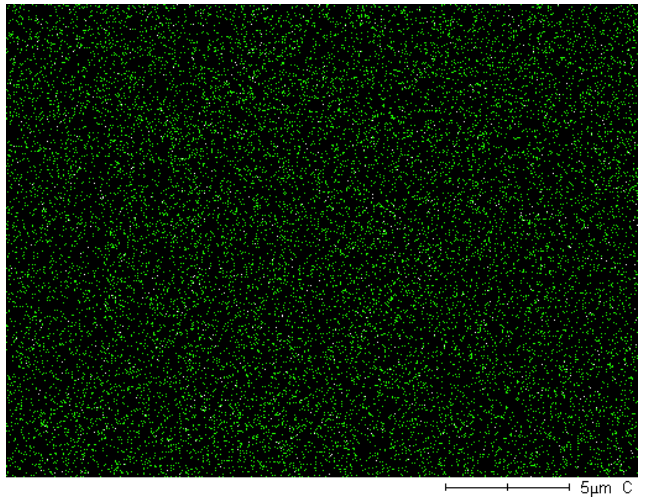
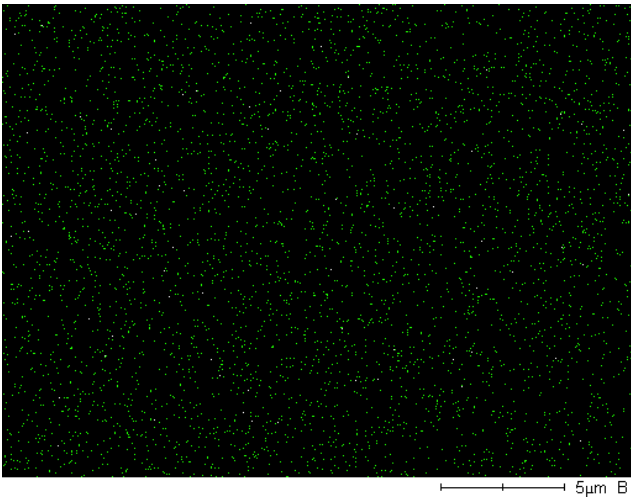
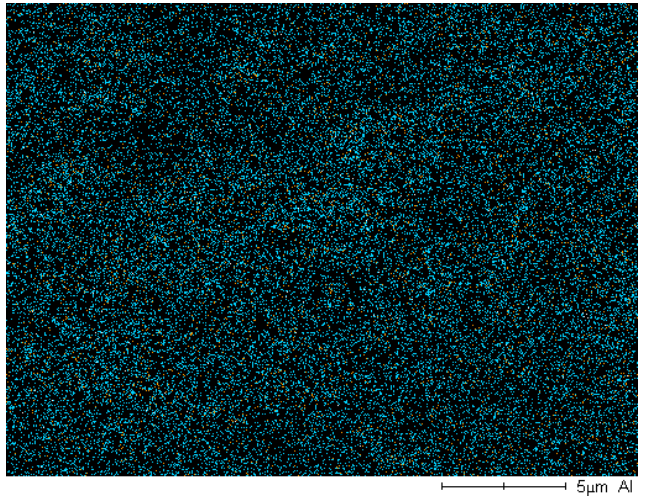
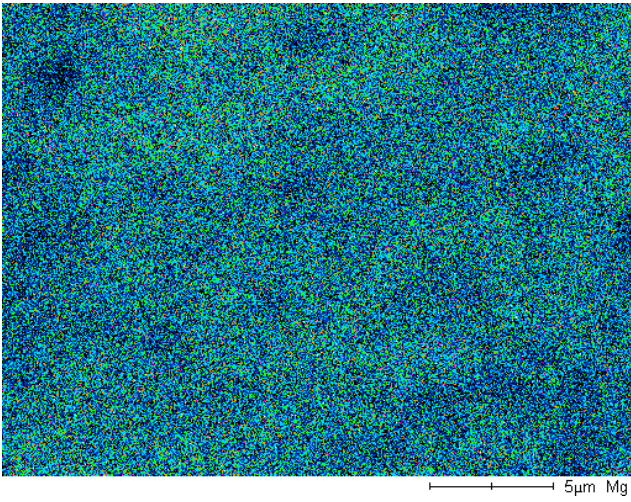
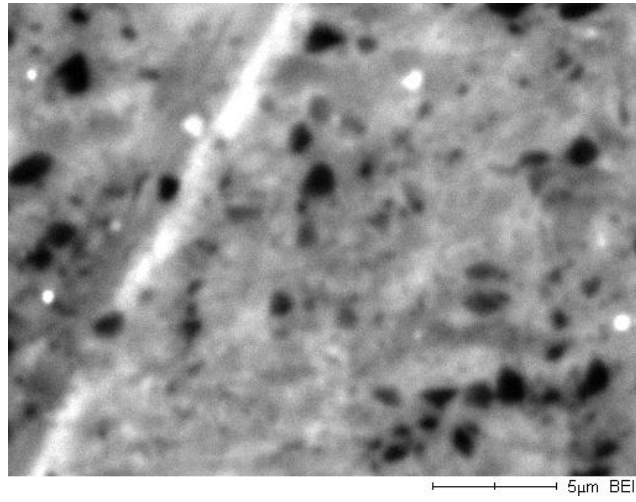


Fig.2.7-4 SEM image and EDS mapping of (Mg-9%Al)-10vol%B₄C(MA) alloys sintered at 748 K and resintered at 833 K.

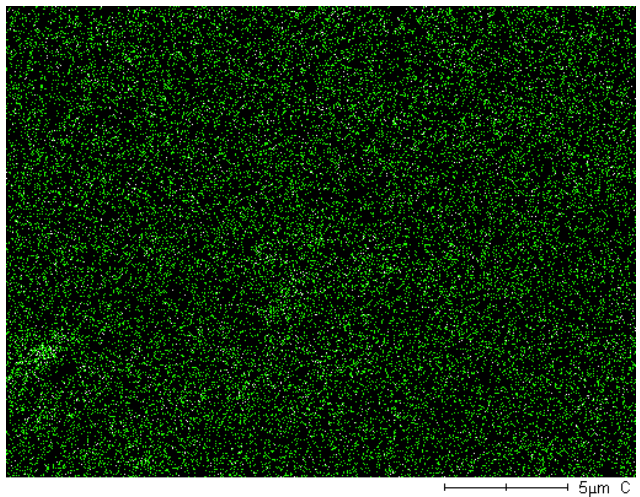
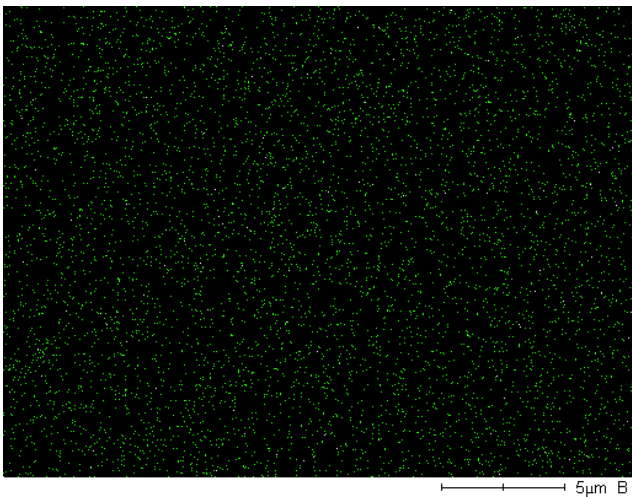
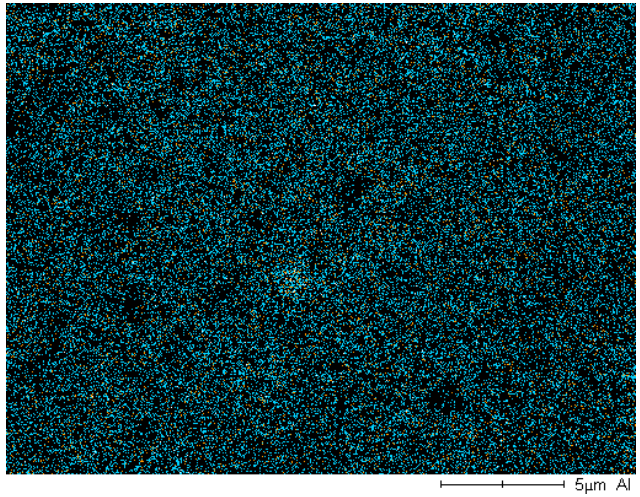
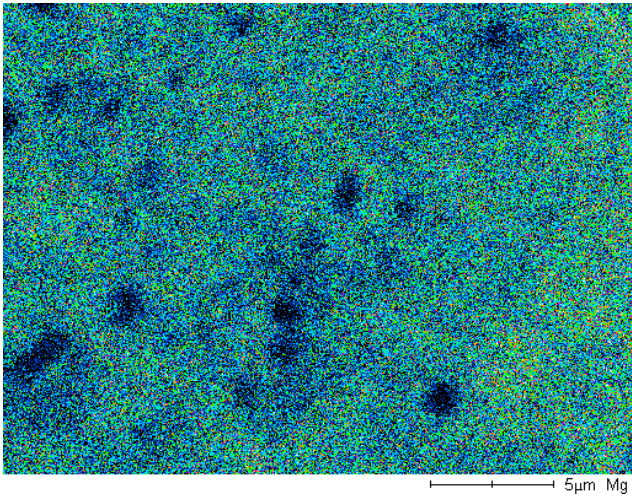
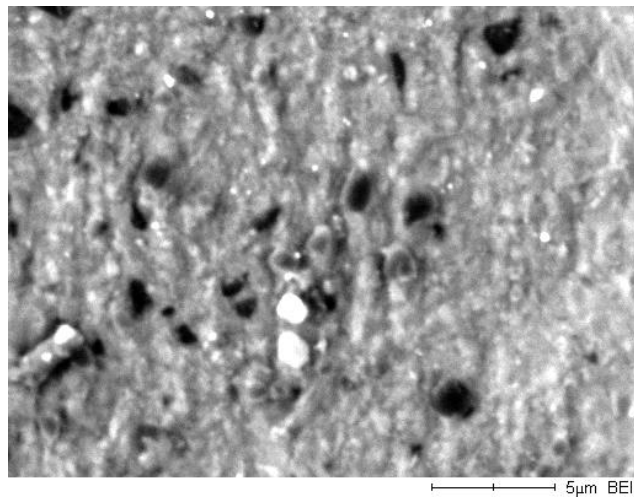


Fig.2.7-5 SEM image and EDS mapping of (Mg-9%Al)-10vol%B₄C(MA) alloys sintered at 748 K and resintered at 873 K.

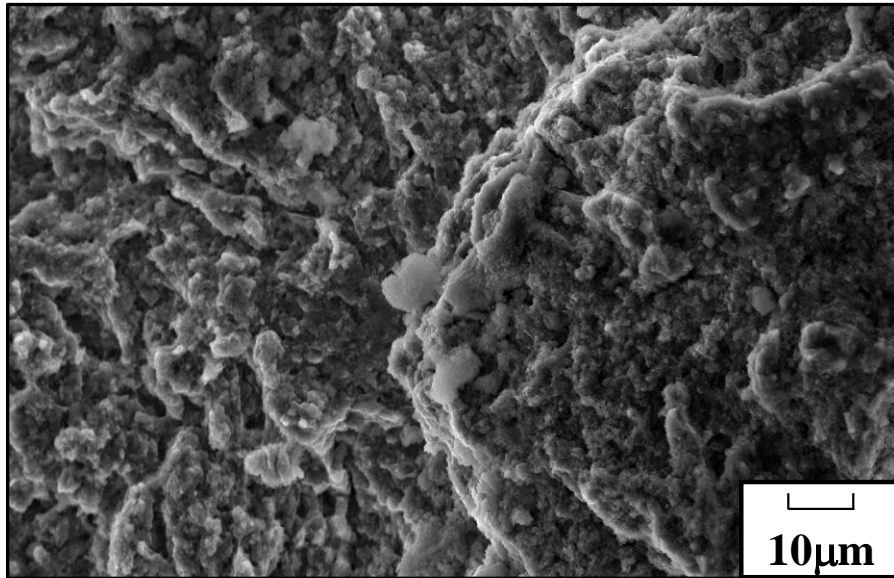


Fig.2.7-6 SEM fractographs of (Mg-9%Al)-13%B₄C/MA alloys sintered at 748 K and resintered at 833 K.

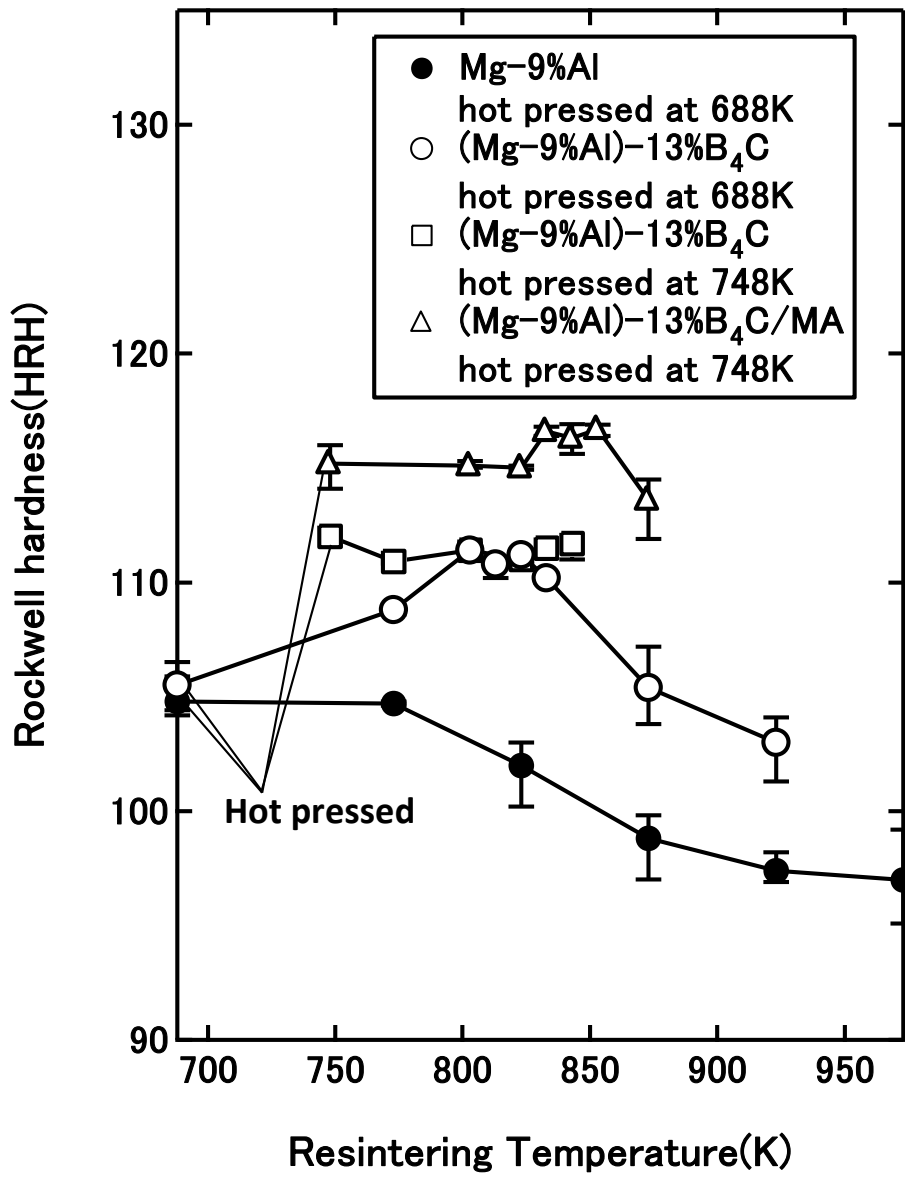


Fig.2.7-7 Rockwell hardness of (Mg-9%Al)-13%B₄C(MA) as a function of resintering temperature.

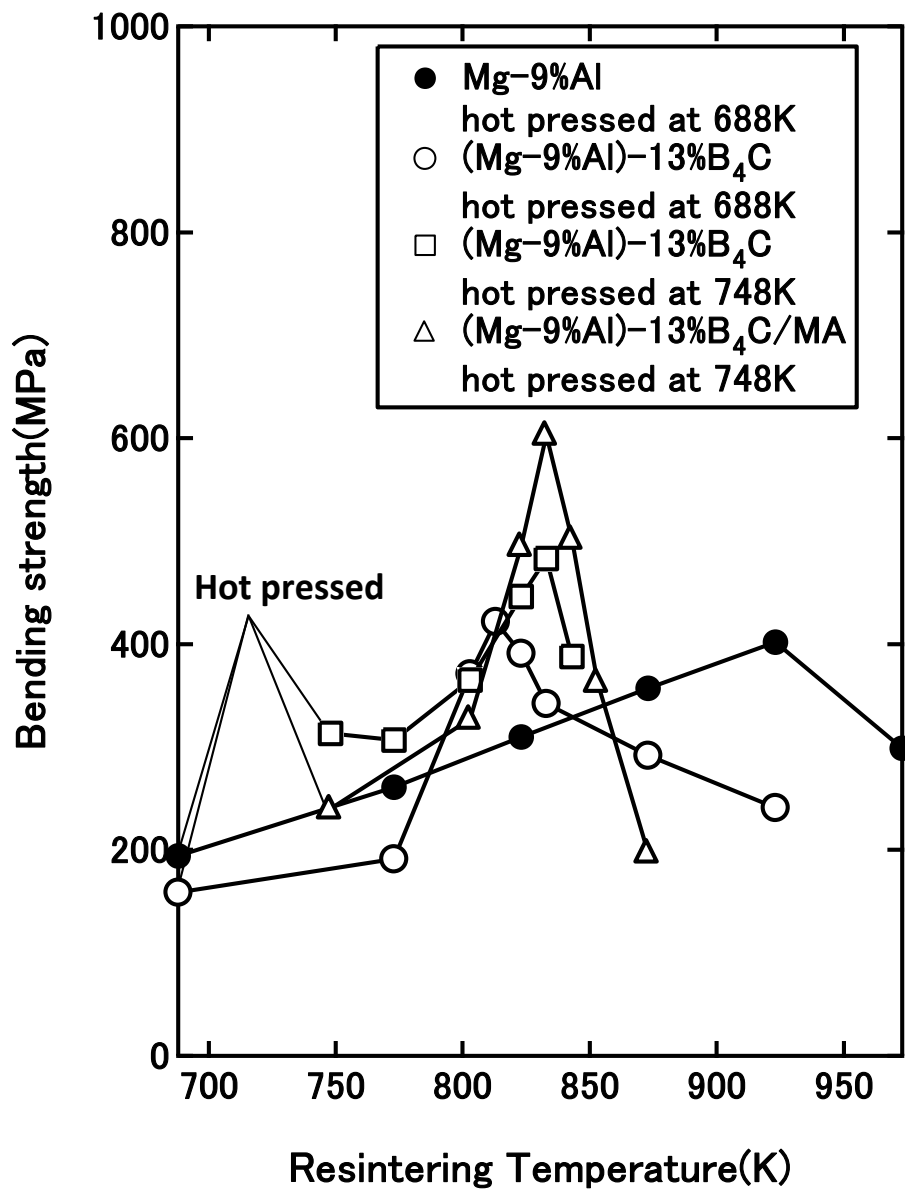


Fig.2.7-8 Bending strength of (Mg-9%Al)-13%B₄C(MA) as a function of resintering temperature.

2.8. 結言

本章ではホットプレス法により Mg-Al-B₄C 系複合材料を作製し、組織観察および機械的性質の測定を行ない、焼結条件との関係および B₄C 添加の影響を調べた。その結果、以下のことが明らかとなった。

- 1) Mg-9%Al では焼結温度 688 K のホットプレスのみでは焼結が不十分であった。二段焼結により焼結性が改善しロックウェル硬さおよび曲げ強さが向上し、再焼結温度 923 K の試料で曲げ強さ 402 MPa、ロックウェル硬さ 97 HRH を示した。
- 2) (Mg-9%Al)-13%B₄C では焼結温度 688 K のホットプレスのみでは焼結が不十分であった。二段焼結により焼結性が改善しロックウェル硬さおよび曲げ強さが向上し、再焼結温度 813 K で曲げ強さ 422 MPa、ロックウェル硬さ 115 HRH を示した。B₄C を添加したことにより、Mg-9%Al と比較して機械的性質が向上する結果となった。また、ホットプレスの焼結温度を 748 K にしたところ、機械的性質が向上し、再焼結温度 833 K で曲げ強さ 483 MPa、ロックウェル硬さ 112 HRH を示した。
- 3) 破面観察から曲げ試験における破壊は粒界破壊であった。また、破断面に粗大化したデンドライト組織が確認された。
- 4) メカニカルアロイングを行った粉末で焼結体を作製することで微細な組織が得られ、デンドライトの発生も抑制できた。それに伴い機械的性質も向上し、焼結温度 748 K、再焼結温度 833 K で曲げ強さ 603 MPa、硬さ 117 HRH を示した。
- 5) XRD の結果からマグネシウムと B₄C の反応生成物が検出されなかった。このことはホウ化反応が発生しなかったことを意味する。

以上のことから、(Mg-9%Al)-13%B₄C において B₄C が強化粒子として作用し、分散強化がなされること、粉末のメカニカルアロイングおよび二段焼結法が機械的性質を向上させる上で有効な手法であることが明らかとなった。

2章の参考文献

- [1] 西山勝廣, 小川利治, 高木研一, 大森守, 梅川荘吉, “Mg-ホウ化物系複合材料の機械的性質” 粉体および粉末冶金, 41(1994)156-161.
- [2] 山岡大祐, 立崎陽介, 齋藤次郎, 西山勝廣, “ボロンを添加したマグネシウム系焼結合金の作製とその機械的性質” 材料技術, 45(1997)177-184.
- [3] F. M. a. X. B. G. C. Badini, “Precipitation phenomena in B₄C reinforced magnesium-based composite” *Material. Science. Eng. A, Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process*, A157(1992)53-61.
- [4] 川森重弘, 町田輝史, “メカニカルアロイング法を用いて作製したアルミナ分散マグネシウムの組織と機械的性質”, 71(2007)1094-1101.
- [5] 飛田守孝, 吉村博文, 岡部卓治, 幡中憲治, 木戸光夫, 江原隆一郎, 合田公一, 学生のための機械工学シリーズ4 機械材料学, 朝倉書店, (2002)67-68.
- [6] 青木頭一郎, 堀内良, 基礎機械材料学, (1991)54-66.
- [7] 梶山正孝, 粉末冶金の技術と材料および性能, 地人書館, (1966)1-8.
- [8] 里達雄, 軽金属材料, コロナ社, (2011) 184.
- [9] 橋本等, 朴容浩, 阿部利彦, “メカニカルアロイング” まてりあ, 36(1997)1021-1025.
- [10] Thaddeus B. Massalski, Hiroaki Okamoto, P. R. Subramanian, Linda Kacprzak (Eds.), *Binary Alloy Phase Diagrams Second Edition Volume 1*, ASM International, (1990) 170.
- [11] Thaddeus B. Massalski, Hiroaki Okamoto, P. R. Subramanian, Linda Kacprzak (Eds.), *Binary Alloy Phase Diagrams Second Edition Volume 1*, ASM International, (1990) 499.
- [12] 蓑輪善蔵, 改訂 密度および濃度, コロナ社, (1959)10-11.
- [13] 山本健太郎, 飯塚幸三, 硬さ, コロナ社, (1974)31-80.

3. (Mg-9%Al)-6.8%B 系複合材料

3.1. 緒言

Mg に B を添加することでホウ化反応による MgB_2 生成によって焼結形状の保持性および機械的性質が向上することが分かっている [1]. 2 章では Mg-Al- B_4C 系において Al による固溶強化および B_4C による分散強化により優れた機械的性質を示すこと、さらにメカニカルアロイング法を組み合わせることで機械的性質が向上することを報告した. しかし, Mg-Al- B_4C 系ではホウ化反応が生じなかった.

そこで本章では B_4C の代わりに B を添加した Mg-Al-B 系複合材料を作製し, その焼結温度と焼結体の組織および機械的性質の関係を調べ, Mg-9%Al および(Mg-9%)-13% B_4C と比較を行いどのような条件で高強度・高機能性合金の開発が可能かについて検討した.

3.2. 試料および実験方法

3.2.1. 原料

実験に使用した試料粉末の一覧を表 2-1 に示す。Mg 粉は山石金属(株)製の粉砕粉、Al 粉は山石金属(株)製のアトマイズ粉、B₄C 粉は Hermann. C. Starck. Berlin 製及び電機化学工業(株)製の粉砕粉、B 粉は Hermann.C.Starck.Berlin 製のアモルファスボロンを用いた。

3.2.2. 製造方法

本章での試料の作製に用いた装置は 2 章のものと同じである。

・試料の調整

試料の組成は 2 章と同様に Mg 合金の実用材である AZ91 に倣い Mg と Al の割合を質量比が 9:1 とした。また、Mg-B 系において曲げ強さが最大になる B の添加量が 6vol% であるため [2]、それに倣い本研究でも B の添加量を 6vol% とした。以上のことから試料の組成は(Mg-9%Al)-6.8%B(6vol%B)とした。

・混合方法

原料粉末の混合方法および混合時間を Table 2.2-2 に示す。本章では粉末の混合をメカニカルアロイングで行なった。容器およびボールは超硬合金製のものを用いた。原料粉末の酸化を防ぐために容器内を排気し Ar に置換し、24 時間行った。

・焼結

Table 2.2-3 および Table 2.2-4 に焼結条件を示す。焼結は、ホットプレス装置を用いて加圧焼結を行った。焼結圧力は 60 MPa、昇温速度は 15 K/min、焼結温度は 748 K とした。加圧焼結の後、真空熱処理炉を用いて常圧での再焼結を行った。焼結温度は 873~1073 K とした。焼結は不活性ガスである Ar に置換して行った。

・仕上げ加工

試験片の仕上げ加工は、(i)研削盤による湿式研削を行い、(ii)#240 のエメリーペーパーで平面、平行および直角を出し、(iii)#400, 600, 800 を用いて表面を研磨した。また、X 線回折および組織観察ではポリッシュ仕上げを行った。研磨材には 1, 0.3, 0.06 μm の Al₂O₃ 粉を用いた。

3.2.3. 組織観察、分析および機械的性質の測定

組織観察、分析および機械的性質の測定の方法は 2 章と同じである。光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡 (SEM) による組織観察を行った。X 線回折装置 (XRD) を用いた分析と SEM 及び EDS による分析を行った。密度はアルキメデス法を用いて求めた。機械的性質については、MPIF 13-51-T 準拠の曲げ試験、JIS Z2245 準拠のロックウェル硬さ試験を行った。

Table 2.2-1 Characteristics of raw material powders.

Material	Purity (%)	Particle size(μm)	Provide
Mg	99.94	81	YAMAISHIMETAL.CO.,LTD
B ₄ C	96	1.3	DENKI KAGAKU KOGYO KABUSIKI KAISYA
B	96.58	0.84	Hermann.C.Starck.Berlin
Al	99.8	3.5	YAMAISHIMETAL.CO.,LTD

Table 2.2-2 Mixing method and Specified time.

Composition	Mixing method	Specified time
Mg-9% Al	Wet blending	30 min
(Mg-9% Al)-13% B ₄ C/MA	Mechanical alloying	24 h
(Mg-9% Al)-6.8% B/MA	Mechanical alloying	24 h

Table 2.2-3 Process of sintering.

	Mg-9% Al	(Mg-9% Al)-13% B ₄ C	(Mg-9% Al)-6.8% B
Sintering temperature	688 K	748 K	748 K
Sintering time	30 min	1 h	1 h
Sintering pressure	60 MPa	60 MPa	60 MPa
Heating rate	15 K/min	15 K/min	15 K/min
Atmosphere	Ar	Ar	Ar

Table 2.2-4 Resintering temperature.

Composition	Resintering temperature
Mg-9% Al	773, 823, 873, 923, 973 K
(Mg-9% Al)-13% B ₄ C/MA hot pressed at 748 K	803, 823, 833, 843, 853, 873 K
(Mg-9% Al)-6.8% B/MA hot pressed at 748 K	873, 923, 973, 1023, 1033, 1043, 1073 K

3.3. (Mg-9%Al)-6.8%B 系複合材料の実験結果

3.3.1. 密度

(Mg-9%Al)-6.8%B の理論密度は 1.84 g/cm^3 である。Fig.3.3-1 に(Mg-9%Al)-6.8%B 系における密度と焼結温度の関係を示す。ホットプレスのみ試料の密度は 1.81 g/cm^3 、相対密度は 104%であった。さらに、ホットプレス後に常圧で再焼結を行うことで密度が増し、相対密度は 108%から 109%を示した。このことから、(Mg-9%Al)-6.8%B 系において固相での焼結のみでは不十分であると考えられる。一方、再焼結を行った試料では固相焼結の後に液相焼結による十分な焼結が行われたと考えられる。相対密度が 100%を超える値を示した理由は、焼結の際に MgB_2 (比重: 2.6 g/cm^3) のような原料粉の Mg, B より比重の大きい物質が生成されたためだと考えられる。

3.3.2. 組織観察

Fig.3.3-2 および Fig.3.3-3 に(Mg-9%Al)-6.8%B 系における SEM による組織写真および EDS のマッピングを示す。Fig.3.3-2 に示すように添加粒子の分散性についてはホットプレスのみ試料では Al の分布にむらがある。一方、1043 K で再焼結した試料では Fig.3.3-3 に示すように均一な分布となっている。高温での再焼結により焼結性が改善し Al が拡散していったと考えられる。

Fig.3.3-4 Fig.3.3-5 および Fig.3.3-6 に(Mg-9%Al)-6.8%B 系における XRD の結果を示す。ホットプレスのみ試料では母相の Mg と添加粒子の B の化合物である MgB_2 が検出されなかった。一方で、873 K および 1043 K で再焼結を行った試料では MgB_2 が検出された。このことから、高温での再焼結を行うことによってホウ化反応が進んだと考えられる。Fig. 3.3-7 に XRD の拡大図を示す。Mg のピークが純 Mg と比較して高角度側にシフトしていることから、格子面間隔が狭くなっていることがわかる。格子面間隔が狭くなっていることに加え、XRD で Al が検出されなかったことから、Al は Mg への固溶等によって消費されたと考えられる。

Fig.3.3-8 に(Mg-9%Al)-6.8%B 系における破面写真を示す。(Mg-9%Al)-6.8%B の曲げ試験による破面において延性破壊を示すディンプルは認められない。このことから曲げ試験によって脆性的な破壊が起きていることがわかる。

3.3.3. 機械的性質

・ロックウェル硬さ

B は B_4C 同様、硬い物質であるため、B を複合化することで複合則により硬さの向上が見込まれる。

Fig.3.3-9 に(Mg-9%Al)-6.8%B 系におけるロックウェル硬さと焼結温度の関係を示す。(Mg-9%Al)-6.8%B 系ではホットプレスのみ試料でロックウェル硬さ 118 HRH を示した。再焼結によって硬さが低下する傾向を示した。また、(Mg-9%Al)-13%B₄C 系における硬さは 117 HRH であり、同程度の硬さを示したことから、 B_4C と同様に B を添加することによって、硬さを向上させることができたと考えられる。

・曲げ強さ

Fig.3.3-10 に(Mg-9%Al)-6.8%B 系における曲げ強さと焼結温度の関係を示す。ホットプレスのみ試料では曲げ強さ 222 MPa を示した。再焼結温度の上昇とともに曲げ強さは増加し、最大値は再焼結温度 1043 K で 621 MPa を示した。これはより高い温度で再焼結したことにより焼結性が改善したためである。

と考えられる。1073 K の試料では曲げ強さの低下が見られることから、この焼結温度では過焼結になっていると考えられる。(Mg-9%Al)-13%B₄C 系の曲げ強さである 603 MPa を超える値となった。このことから、B を添加することは高強度の複合材料を作製する上で有効であると言える。MgB₂ が強化相として作用したことで高い強度が得られたと考えられる。

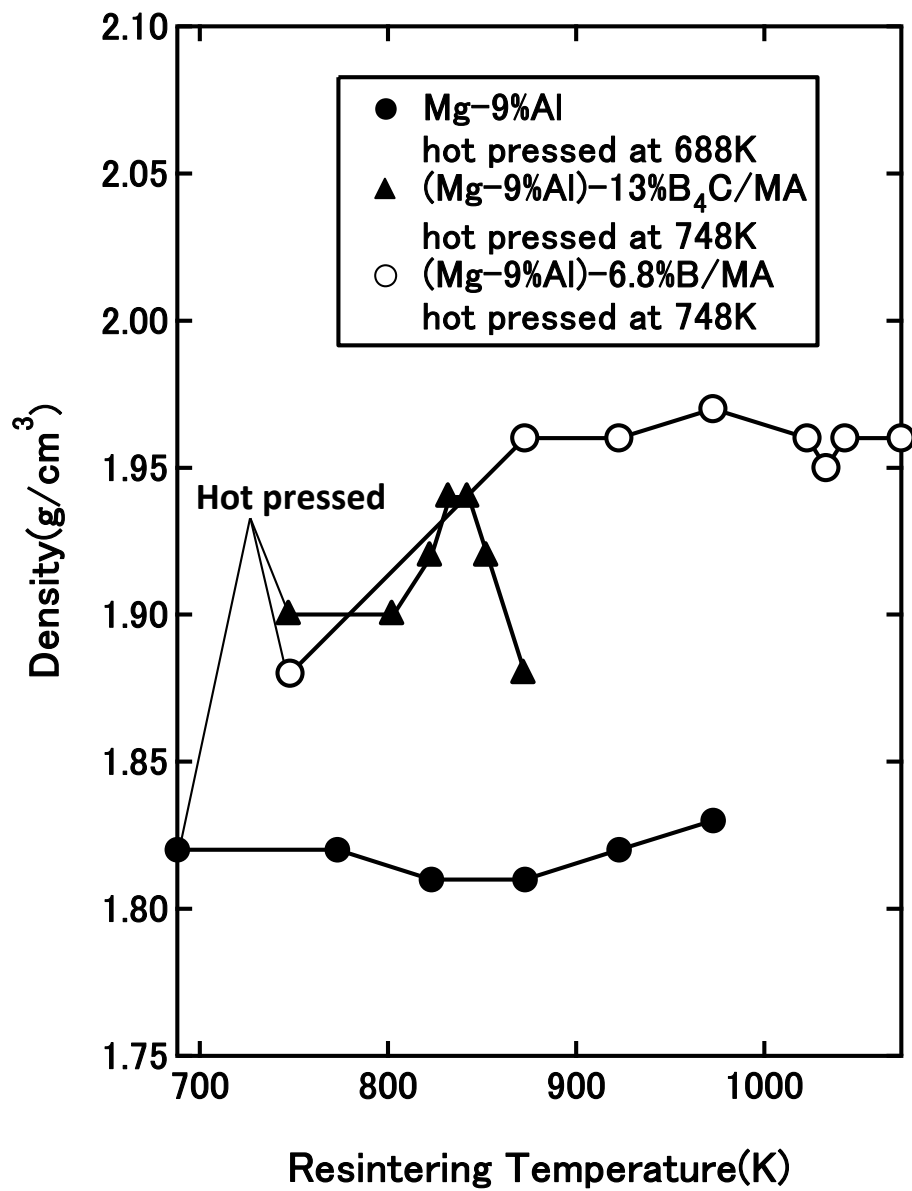


Fig.3.3-1 Relative density of (Mg-9%Al)-6.8%B as a function of resintering temperature.

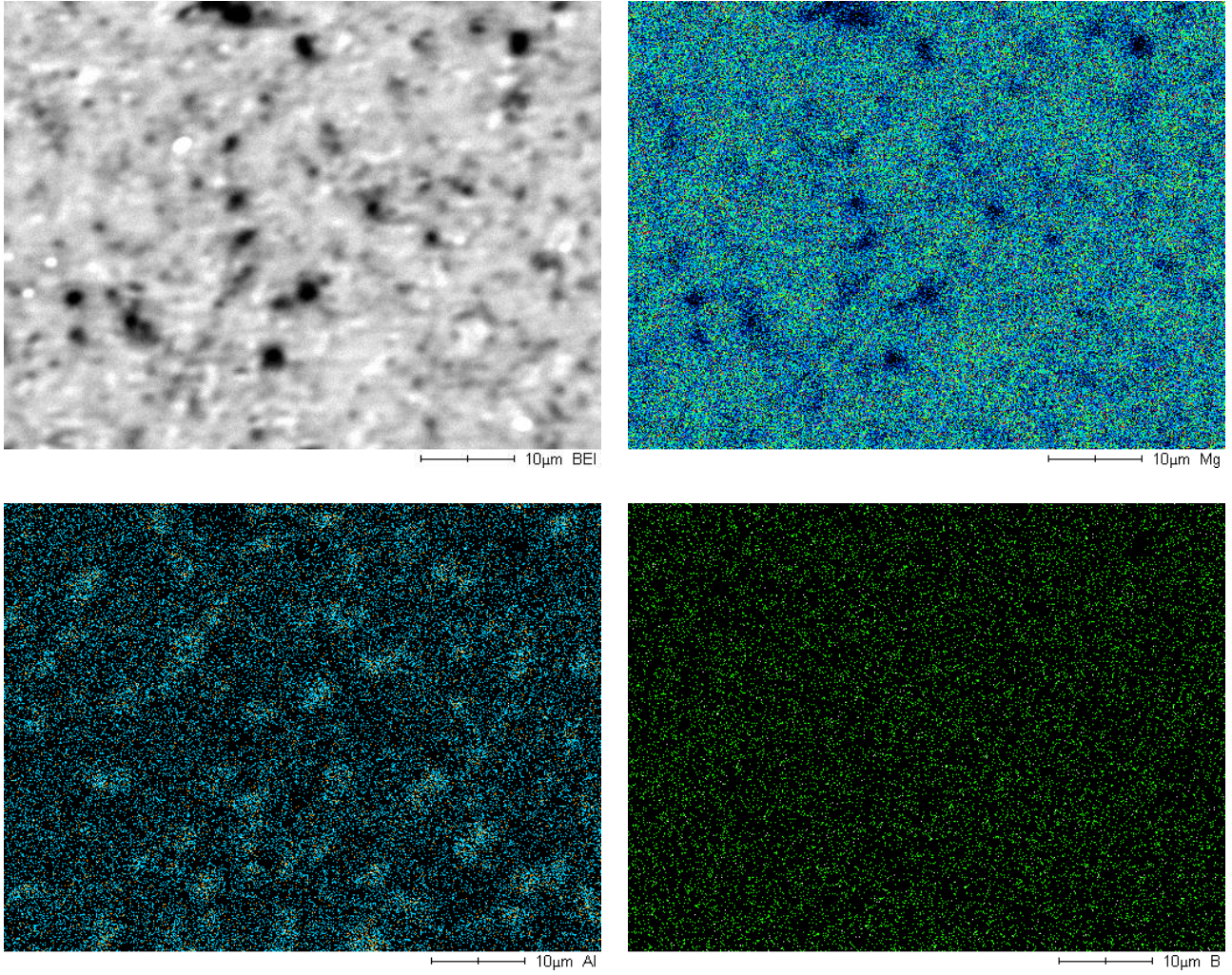


Fig.3.3-2 SEM image and EDS mapping of (Mg-9%Al)-6.8%B hot pressed at 748 K.

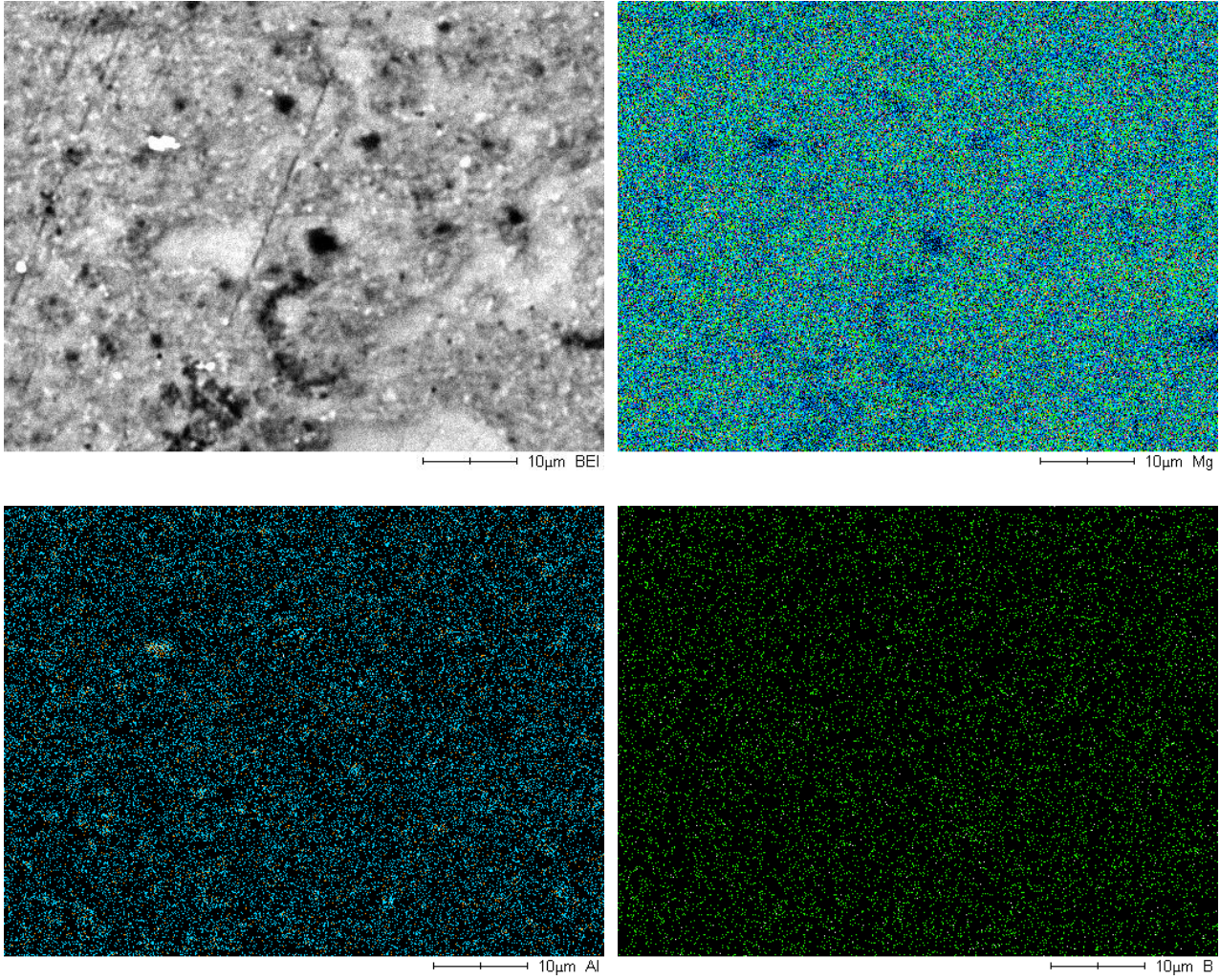


Fig.3.3-3 SEM image and EDS mapping of (Mg-9%Al)-10vol%B₄C alloys sintered at 748 K and resintered at 1043 K.

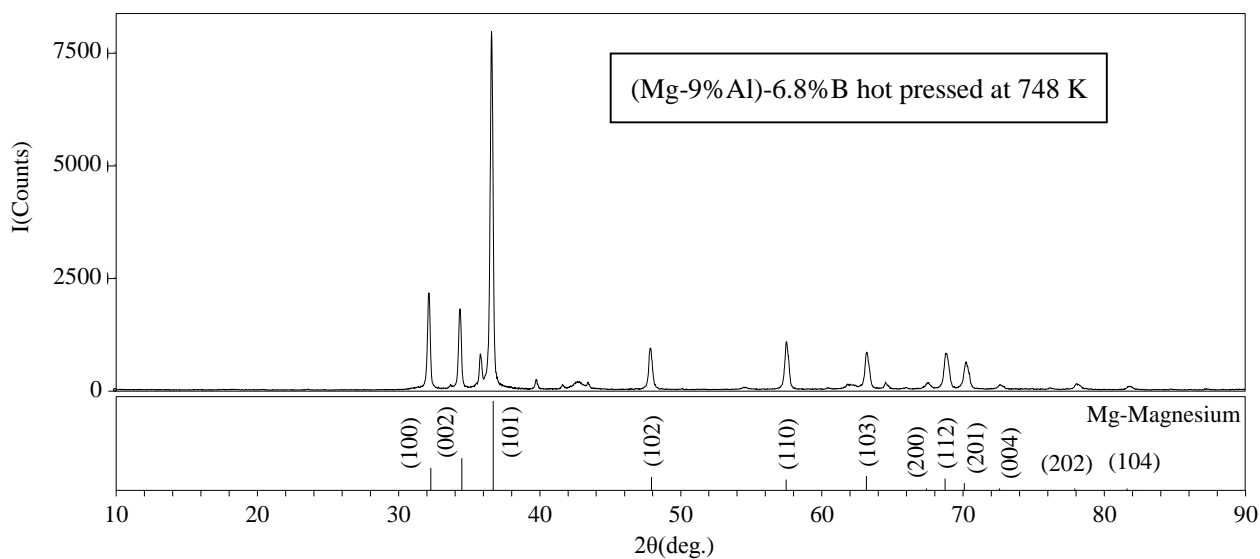


Fig.3.3-4 X-ray diffraction pattern of (Mg-9%Al)-6.8%B₄C sintered at 748 K.

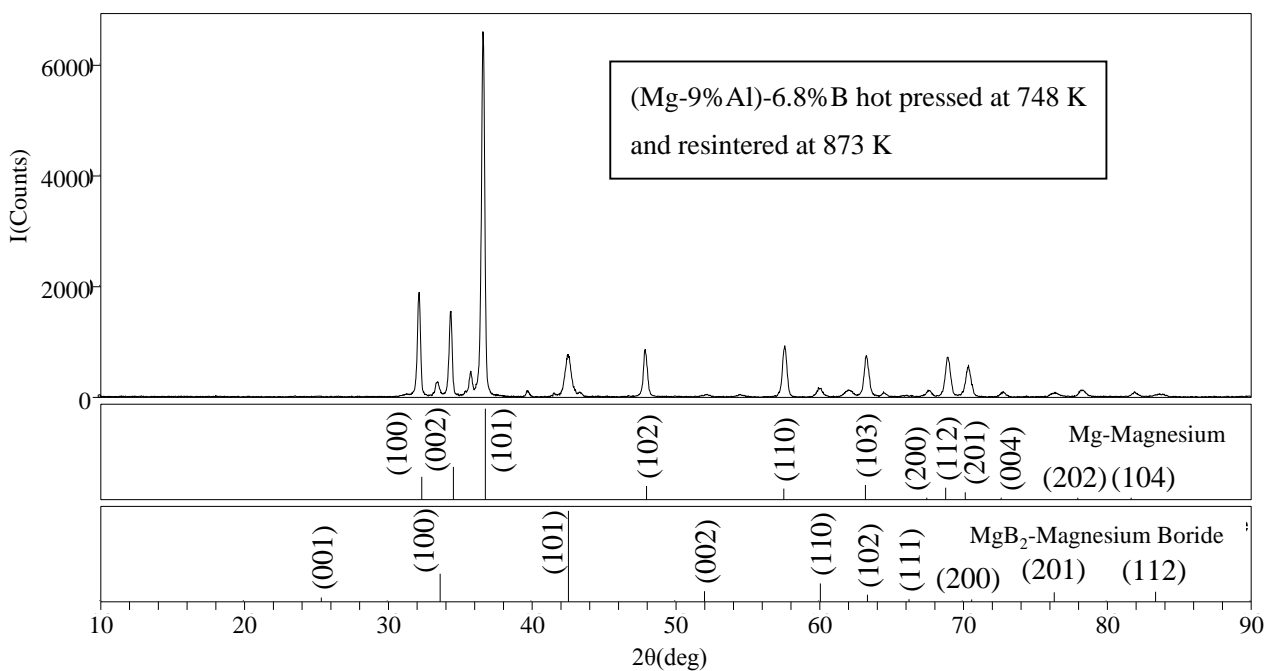


Fig.3.3-5 X-ray diffraction pattern of (Mg-9%Al)-6.8%B sintered at 748 K and resintered at 873 K.

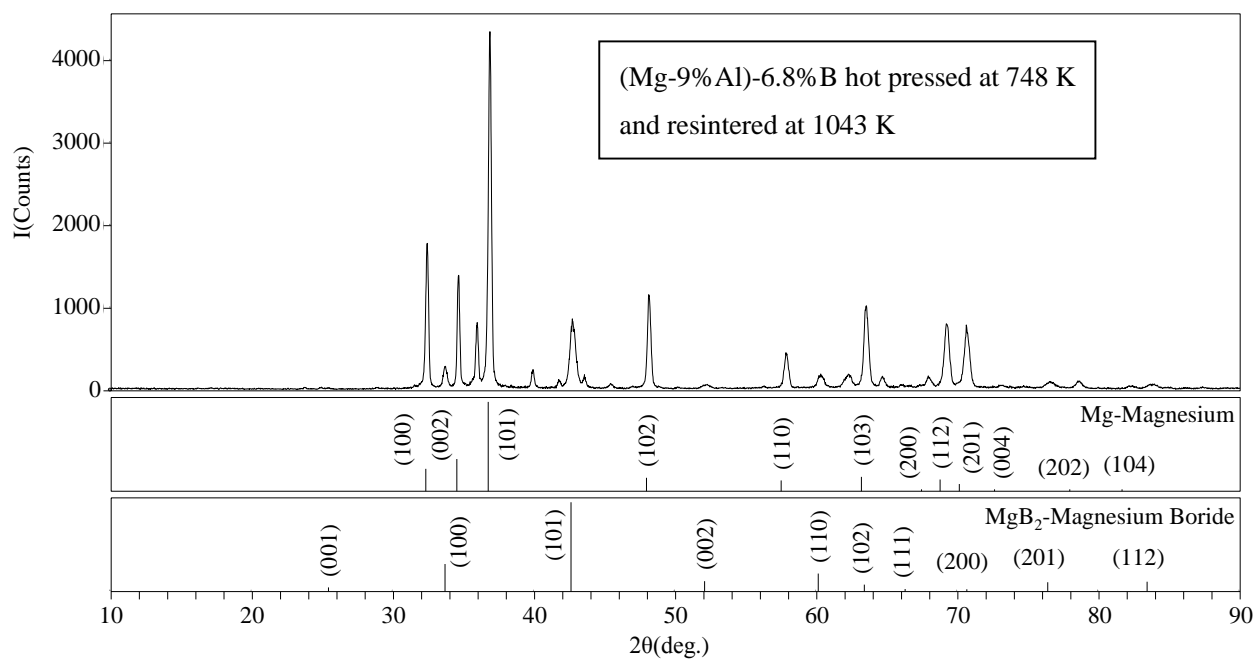


Fig.3.3-6 X-ray diffraction pattern of (Mg-9%Al)-6.8%B sintered at 748 K and resintered at 1043 K.

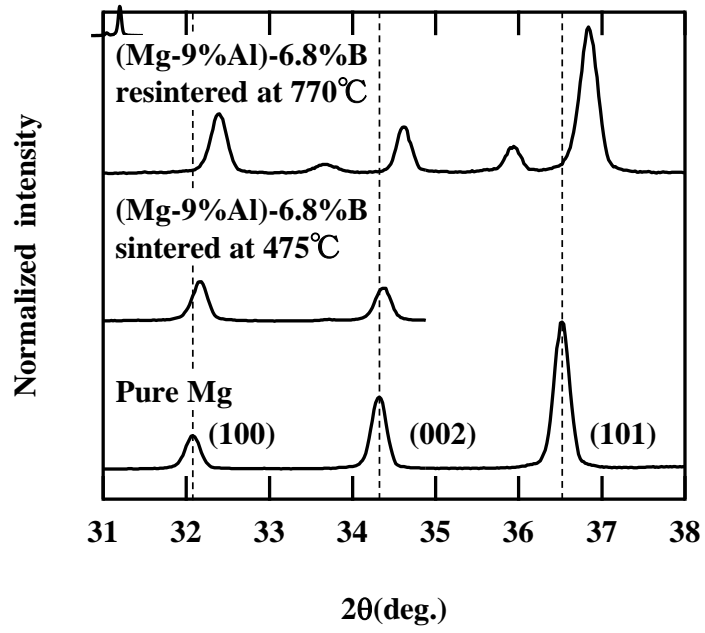


Fig.3.3-7 Magnification of X-ray diffraction pattern.

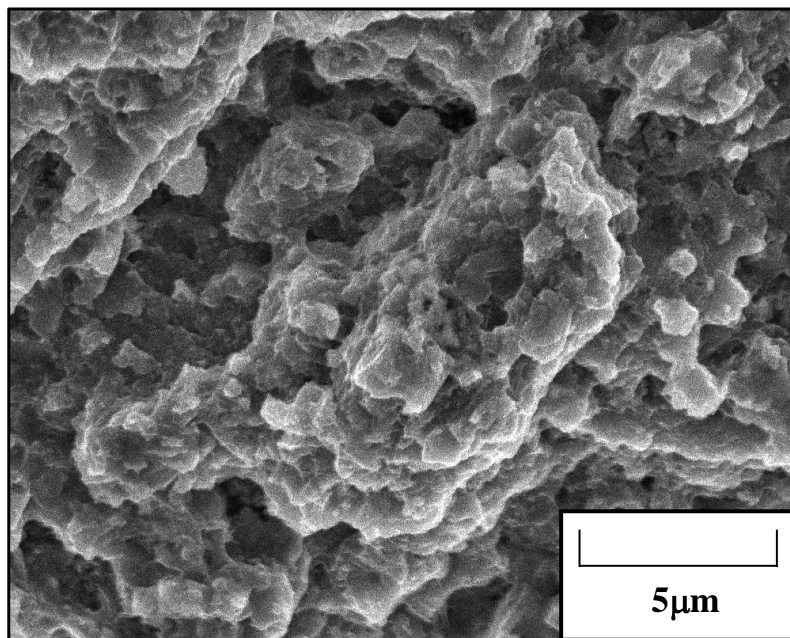


Fig.3.3-8 SEM fractography of (Mg-9%Al)-6.8%B alloys sintered at 748 K and resintered at 1043 K.

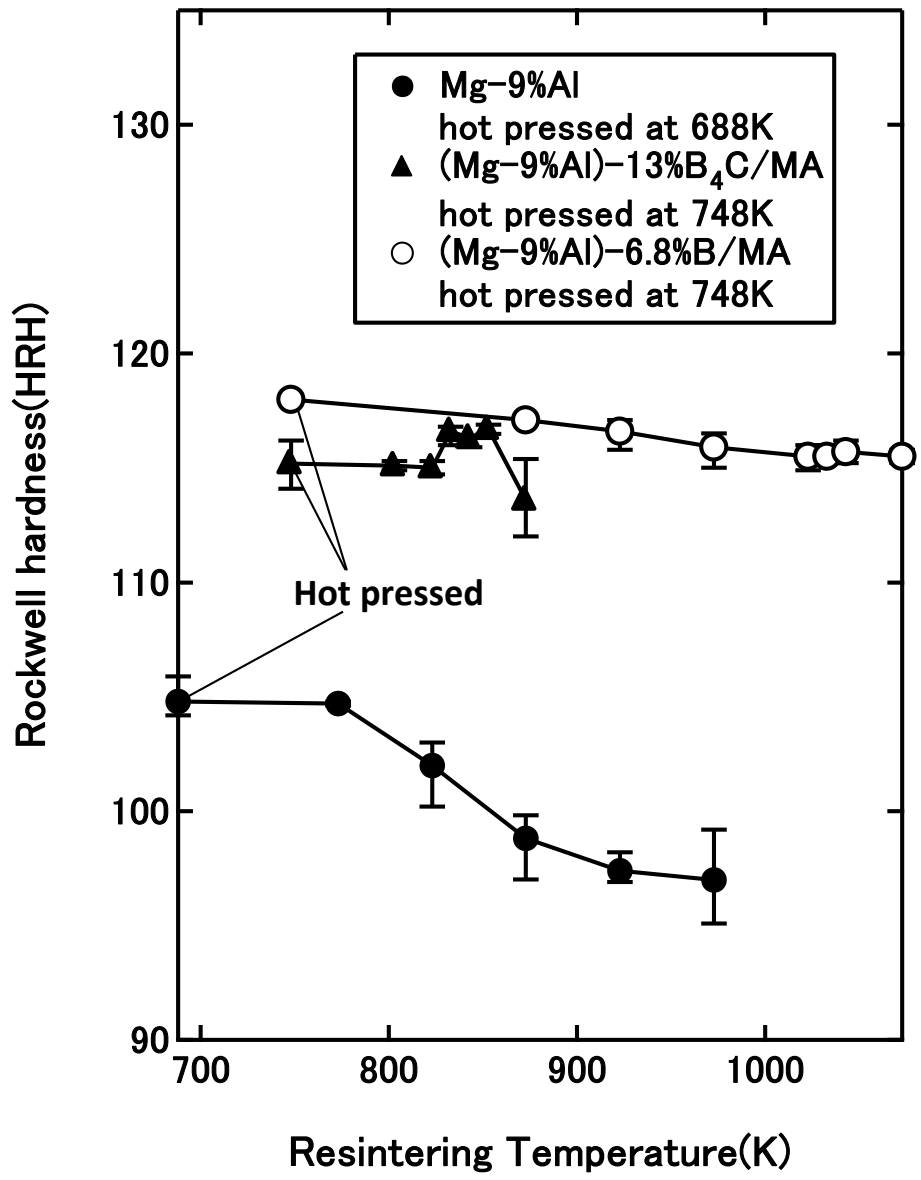


Fig.3.3-9 Rockwell hardness of (Mg-9%Al)-13%B₄C as a function of resintering temperature.

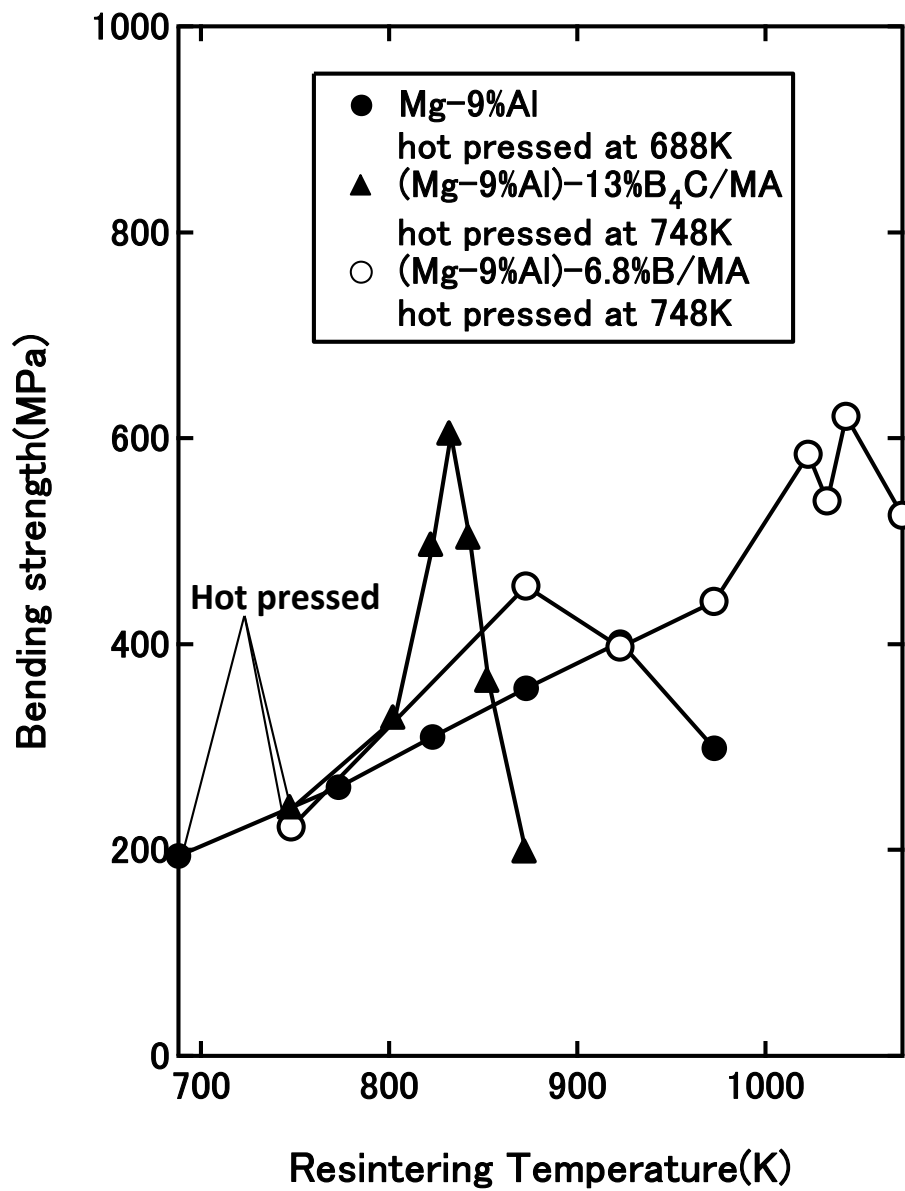


Fig.3.3-10 Bending strength of (Mg-9%Al)-6.8%B as a function of resintering temperature.

3.3.4. 結言

Fig.3.3-1 に本研究で得られた材料, 実用合金および Mg-15vol%AlB₂ の機械的性質を, Fig.3.3-2 に曲げ比強度, Fig.3.3-3 に引張り比強度をそれぞれ示す. 3 章ではホウ化反応による焼結形状の保持性および機械的性質の向上を狙い B₄C の代わりに B を添加した Mg-Al-B 系について実験を行なった. 2 章の Mg-Al-B₄C 系における結果を踏まえ, 粉末のメカニカルアロイング処理を行い, 焼結方法は二段焼結法で行った. その結果, 以下のことが明らかとなった.

- 1) (Mg-9%Al) - 6.8%B においては 748 K のホットプレスのみでは焼結が不十分であったが, 二段焼結により曲げ強さが向上した. 再焼結温度 1043 K で曲げ強さは 621 MPa, ロックウェル硬さ 116 HRH を示した.
- 2) 再焼結温度 1043 K の試料ではホウ化反応による生成物である MgB₂ が検出された. 高強度の焼結体を得ることができる焼結温度の範囲が広がった.
- 3) 曲げ比強度においては (Mg-9%Al) - 13%B₄C および (Mg-9%Al) - 6.8%B は AZ91D の 2 倍, Mg-15vol%AlB₂ の 1.5 倍の値を示した. A7075 (超々ジュラルミン) の引張り比強度が AZ91D および Mg-15vol%AlB₂ の約 1.6 倍である. 曲げ強さと引張り強さは単純に比較できないものの両者には相関があるため, 本研究によって A7075 に匹敵する強度を持つ複合材料を開発できたと言える.

以上のことから, Mg-Al-B 系についてホウ化反応により MgB₂ が析出し, 析出強化がなされること, 高強度を得ることができる温度の範囲が広がるということが明らかとなった.

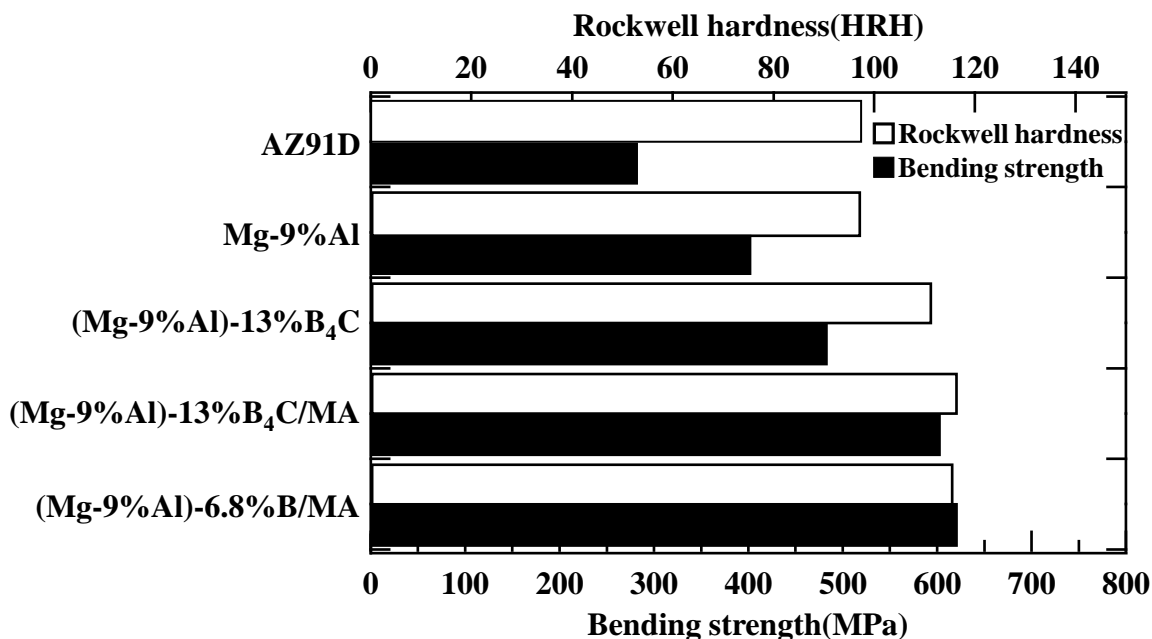


Fig.3.3-1 Summary of Rockwell hardness and Bending strength

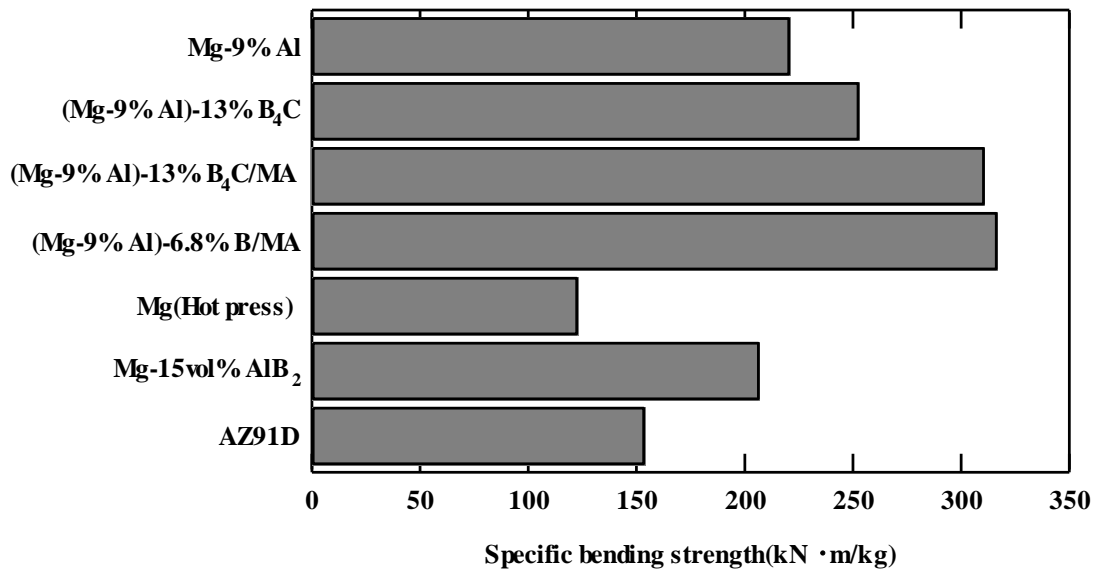


Fig.3.3-2 Summary of Specific bending strength.

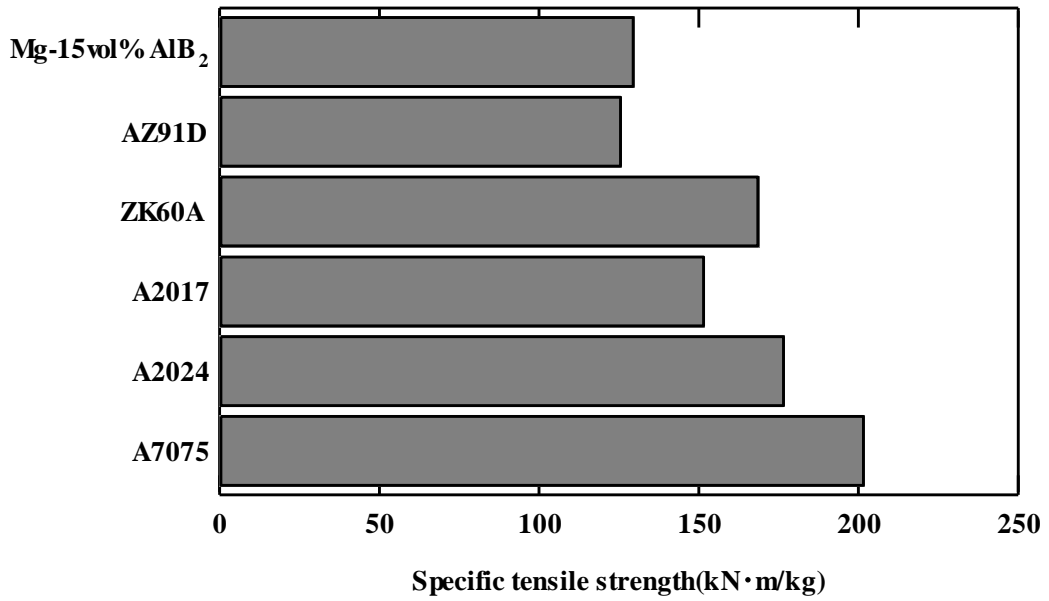


Fig.3.3-3 Summary of Specific tensile strength.

3章の参考文献

- [1] 山岡大祐, 立崎陽介, 齋藤次郎, 西山勝廣, “ボロンを添加したマグネシウム系焼結合金の作製とその機械的性質” 材料技術, 45(1997)177-184.
- [2] 立崎陽介, 桃沢信幸, 阿部正彦, 高木研一, 西山勝廣, “P/M Mg-ホウ化物系合金の機械的性質” 粉体および粉末冶金, 45(1998)430-435.

4. 総括

本研究では比強度に優れた Mg 基複合材料の作製を目的として、Mg-9%Al, (Mg-9%Al)-13%B₄C および(Mg-9%Al)-6.8%B においてホットプレス法で作製し、組織観察, XRD による分析, 機械的性質の測定を行なった。その結果, 以下の結論を得た。

- (1) Mg-9%Al, (Mg-9%Al)-13%B₄C および(Mg-9%Al)-6.8%B において, ホットプレスによる加圧焼結のみでは焼結が不十分であったが, 加圧焼結後により高い温度で再焼結することで焼結性が改善された。それに伴い曲げ強さが向上し, 実用 Mg 合金である AZ91D を超える機械的性質を示す材料が得られた。
- (2) Mg-9%Al では焼結温度 688 K, 再焼結温度 923 K の試料で曲げ強さ 402 MPa, ロックウェル硬さ 97 HRH を示した。ホットプレス法で作製することで, 鋳造材である AZ91D を超える曲げ強さを持つ合金が得られた。硬さにおいては AZ91D と同程度の値を示した。
- (3) (Mg-9%Al)-13%B₄C 系では焼結温度 688 K, 再焼結温度 813 K で曲げ強さ 422 MPa, ロックウェル硬さ 111 HRH を示した。B₄C の複合化により Mg-9%Al と比較して, 曲げ強さおよび硬さが向上している。また, 748 K で加圧焼結することでさらに向上し, 再焼結温度 833 K の試料で曲げ強さ 483 MPa, ロックウェル硬さ 112 HRH を示した。XRD でホウ化合物が検出されなかったことから, (Mg-9%Al)-13%B₄C 系では, B₄C の分散強化により強化されたと考えられる。
- (4) メカニカルアロイング処理を行った粉末を用いて作製した(Mg-9%Al)-13%B₄C では焼結温度 748 K, 再焼結温度 833 K の試料で曲げ強さ 603 MPa, ロックウェル硬さ 117 HRH を示した。メカニカルアロイング処理を行った粉末を用いて作製することで組織の微細化, 分散性の向上が成された。また, このため, 機械的性質が向上したと考えられる。
- (5) (Mg-9%Al)-6.8%B では焼結温度 748 K, 再焼結温度 1043 K の試料で曲げ強さ 621 MPa, ロックウェル硬さ 116 HRH を示した。再焼結により MgB₂ が生成された。ホウ化反応による液相の消費が行われたため, 高い強度を得ることができる焼結温度の範囲が(Mg-9%Al)-13%B₄C と比較して広くなったと考えられる。また生成された MgB₂ による析出強化により強化されたと考えられる。

4.1. 結論

本研究を通して, Mg-Al-B₄C 系および Mg-Al-B 系複合材料において加圧焼結と液相焼結を組み合わせた二段焼結により焼結性が改善すること, 粉末のメカニカルアロイングによりデンドライトの発生が抑制でき, 機械的性質が向上することが明らかとなった。Mg-Al-B₄C 系複合材料では Al の固溶強化, 析出強化および B₄C の分散強化によって, Mg-Al-B 系複合材料では Al の固溶強化, 析出強化およびホウ化反応により生成した MgB₂ が析出することで機械的性質が向上することが明らかとなった。

また, 本研究で開発されたマグネシウム基複合材料は硬さおよび曲げ強さにおいて実用マグネシウム合金より優れた性質を示した。本研究で用いた手法は高強度マグネシウム材料を作製する上で有効であると言える。以上の事から高強度マグネシウム複合材料の開発について端緒が開かれた。

投稿論文および学会発表

・投稿論文

1. Mg-Al-B₄C 系金属基複合材料の創製と機械的性質

楠瀬智博, 西山勝廣

「粉体および粉末冶金」第 62 巻 第 10 号 505-510 頁 (2015)

2. Mg-Al-B 系金属基複合材料の創製と機械的性質

楠瀬智博, 西山勝廣, 田中公美子, 須川修身

「粉体および粉末冶金」第 63 巻 第 4 号 (2016)

・学会発表

1. Fabrication and Mechanical Properties of Sintered Mg-Al-B₄C and Mg-Al-B Composites

T. Kusunose, K. Nishiyama, O. Sugawa

The 3rd International Conference on Powder Metallurgy in Asia (APMA2015)

京都大学 百周年時計台記念館 (2015 年 11 月 8 日～11 月 10 日)

謝辞

本研究を遂行するにあたり、指導教員の諏訪東京理科大学工学部機械工学科西山勝廣教授ならびに須川修身教授にはご指導、ご鞭撻を賜りましたことを心より御礼申し上げます。

諏訪東京理科大学工学部機械工学科の竹増光家教授，内海重宜准教授，電気電子工学科の大島政英教授，コンピューターメディア工学科の松江英明教授，経営情報学部経営情報学科の平尾毅准教授，芝浦工業大学システム理工学部機械制御システム学科の藤木章教授には貴重なご意見を頂きました。ここに感謝の意を表します。