

氏名(本籍)	くすのせ 楠瀬 ともひろ 智博 (茨城県)
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	甲第 5号
学位授与の日付	平成28年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
学位論文題目	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
論文審査委員	(主査) 教授 須川修身 教授 大島政英 教授 松江英明 教授 竹増光家 准教授 内海重宜 教授 藤木 章(芝浦工業大学)

## 論文内容の要旨

### 論文要旨

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。マグネシウムに限らず一般的に、純金属は強度が低い傾向がある。しかし、他の金属元素と合金化することにより強度を向上させることができる。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、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。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<sub>4</sub>C (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<sub>4</sub>C 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 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-B<sub>4</sub>C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B<sub>4</sub>Cを選択した。合金組成はMg-9%Alおよび(Mg-9%Al)-13%B<sub>4</sub>C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%B<sub>4</sub>C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、以下のことが明らかとなった。

- 1) Mg-9%Alでは焼結温度415°C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650°Cの試料で曲げ強さ402MPa、ロックウェル硬さ97HRHを示した。
- 2) (Mg-9%Al)-13%B<sub>4</sub>Cでは焼結温度415°C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540°Cで曲げ強さ422MPa、ロックウェル硬さ115HRHを示した。B<sub>4</sub>C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475°Cにしたところ、機械的性質が向上し、再焼結温度560°Cで曲げ強さ483MPa、ロックウェル硬さ112HRHを示した。
- 3) 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475°C、再焼結温度560°Cで曲げ強さ603MPa、硬さ116.6HRHを示した。
- 4) XRDの結果からマグネシウムとB<sub>4</sub>C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%B<sub>4</sub>CにおいてB<sub>4</sub>C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-B<sub>4</sub>C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、B<sub>4</sub>C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475°Cである。測定項目は2章と同じである。その結果、以下のことが明らかとなった。

- 1) 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

770℃で曲げ強さは 621MPa, ロックウェル硬さ 116HRH を示した.

2) 再焼結温度 770℃の試料ではホウ化反応による生成物である  $MgB_2$  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.

4 章は本研究のまとめである. 本研究を通して,  $Mg-Al-B_4C$  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.  $Mg-Al-B_4C$  系複合材料では Al の固溶強化, 析出強化および  $B_4C$  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  $MgB_2$  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.

## 論文審査の結果の要旨

### (論文審査の要旨)

本論文は、ホウ素化反応焼結法によるマグネシウム系複合材料の創製とその機械的性質について実験的研究を行ったものである。マグネシウムは最軽量の实用金属材料であるが、発火性があり、機械的強度、特に硬度や曲げ強さなどの点で、アルミニウム材料と比較して実用化が進んでいない。そこで最軽量のマグネシウムを基材とし、固溶強化と機械的性質の向上が見込めるアルミニウムを合金材として用い、液相焼結によって複合材を創製する際、 $B_4C$  (炭化ホウ素) と  $B$  を添加することで、焼結形状の保持、機械的強度を高める方法を考案し、 $Mg-Al-B_4C$  系および  $Mg-Al-B$  系複合材料について高い硬度・強度を持つ材料開発を行っている。 $Mg-Al-B_4C$  系複合材料では Al の固溶強化およびホウ素化反応により生成した  $MgB_2$  が析出することで機械的強度が向上することを見出している。以上の事から高強度マグネシウム複合材料の開発法について新しい方法を提案したものである。

第一章では、マグネシウム、アルミニウム、チタンおよびこれらの合金について概説し、マグネシウム合金の製造方法としてダイカスト、組成加工、粉末冶金法の特徴を記述している。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系複合材料の先行研究を踏まえ、相対密度の低下を生じず、曲げ強度および引っ張り強度が高くなる作成条件を考案し、以後のマグネシウム複合材料の組成および焼結方法を決定している。

第二章では、 $Mg-Al-B_4C$  系複合材料を作成し、組織観察および機械的性質の測定を行い、機械的性質と分散強度を指標として焼結条件を決めている。添加粒子は、①固溶強化に機械的強度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化と分散強化のために、 $B_4C$  を選択している。