

博士論文

射出成形法によるマグネシウム基複合材料の創製

Development of magnesium-based composite materials  
by injection molding process

2024年3月

岡山県立大学大学院

情報系工学研究科

秀嶋 保利





# 目次

|                                   |    |
|-----------------------------------|----|
| 1. 序章                             | 1  |
| 1.1. 社会的背景                        | 1  |
| 1.2. マグネシウムについて                   | 5  |
| 1.2.1. マグネシウムの起源と歴史               | 5  |
| 1.2.2. マグネシウムの物性                  | 10 |
| 1.2.3. マグネシウムの精錬方法                | 12 |
| 1.2.4. マグネシウムの鑄造方法                | 15 |
| 1.3. マグネシウムへの材料置換                 | 21 |
| 1.3.1. 材料置換における課題                 | 21 |
| 1.3.2. 従来 of 複合化方法                | 22 |
| 1.4. 本研究の方向性                      | 26 |
| 1.5. 本研究の目的                       | 28 |
| 1.6. 本論文の構成                       | 29 |
| 参考文献                              | 31 |
| 2. グラファイト粒子分散マグネシウム基複合材料          | 37 |
| 2.1. 緒言                           | 37 |
| 2.2. 実験方法                         | 39 |
| 2.2.1. 供試材                        | 39 |
| 2.2.2. 修飾マグネシウム合金チップ製造方法          | 40 |
| 2.2.3. 射出成形                       | 41 |
| 2.2.4. 射出成形品の評価方法                 | 42 |
| 2.3. 検討結果および考察                    | 46 |
| 2.3.1. グラファイト粉末修飾マグネシウム合金チップ      | 46 |
| 2.3.2. 射出成形品の金属組織に及ぼすグラファイト添加の影響  | 46 |
| 2.3.3. 射出成形品の機械的性質に及ぼすグラファイト添加の影響 | 50 |
| 2.3.4. 射出成形品の熱的性質に及ぼすグラファイト添加の影響  | 52 |
| 2.3.5. 射出成形品の振動減衰性に及ぼすグラファイト添加の影響 | 53 |

|                                                                |    |
|----------------------------------------------------------------|----|
| 2.3.6. 複合則による考察                                                | 54 |
| 2.4. 結言                                                        | 57 |
| 参考文献                                                           | 58 |
| 3. Mg <sub>2</sub> Si 分散マグネシウム基複合材料                            | 61 |
| 3.1. 緒言                                                        | 61 |
| 3.2. 実験方法                                                      | 62 |
| 3.2.1. 供試材                                                     | 62 |
| 3.2.2. 修飾マグネシウム合金チップ製造方法                                       | 63 |
| 3.2.3. 射出成形                                                    | 63 |
| 3.2.4. 射出成形品の評価方法                                              | 64 |
| 3.3. 検討結果および考察                                                 | 66 |
| 3.3.1. シリコン粉末修飾マグネシウム合金チップ                                     | 66 |
| 3.3.2. 射出成形品の金属組織に及ぼすシリコン添加の影響                                 | 66 |
| 3.3.3. 射出成形品の機械的性質に及ぼすシリコン添加の影響                                | 70 |
| 3.3.4. 射出成形品のヤング率に及ぼすシリコン添加の影響                                 | 72 |
| 3.4. 結言                                                        | 74 |
| 参考文献                                                           | 75 |
| 4. Mg <sub>2</sub> Si+MgO 分散マグネシウム基複合材料(SiO <sub>2</sub> 粉末添加) | 77 |
| 4.1. 緒言                                                        | 77 |
| 4.2. 実験方法                                                      | 78 |
| 4.2.1. 供試材                                                     | 78 |
| 4.2.2. 修飾マグネシウム合金チップ製造方法                                       | 78 |
| 4.2.3. 射出成形                                                    | 79 |
| 4.2.4. 射出成形品の評価方法                                              | 79 |
| 4.3. 検討結果および考察                                                 | 80 |
| 4.3.1. SiO <sub>2</sub> 粉末修飾マグネシウム合金チップ                        | 80 |
| 4.3.2. 射出成形品の金属組織に及ぼす SiO <sub>2</sub> 添加の影響                   | 80 |
| 4.3.3. 金属組織形成過程についての考察                                         | 86 |

|                                                    |     |
|----------------------------------------------------|-----|
| 4.3.4. 射出成形品の機械的性質に及ぼす SiO <sub>2</sub> 添加の影響      | 87  |
| 4.4. 結言                                            | 90  |
| 参考文献                                               | 91  |
| 5. Mg <sub>2</sub> Si+MgO 分散マグネシウム基複合材料(シリカナノ粒子添加) | 93  |
| 5.1. 緒言                                            | 93  |
| 5.2. 実験方法                                          | 94  |
| 5.2.1. 供試材                                         | 94  |
| 5.2.2. 修飾マグネシウム合金チップ製造方法                           | 94  |
| 5.2.3. 射出成形                                        | 95  |
| 5.2.4. 射出成形品の評価方法                                  | 95  |
| 5.3. 検討結果および考察                                     | 96  |
| 5.3.1. シリカナノ粒子修飾マグネシウム合金チップ                        | 96  |
| 5.3.2. 射出成形品の金属組織に及ぼすシリカナノ粒子添加の影響                  | 97  |
| 5.3.3. 射出成形品の機械的性質に及ぼすシリカナノ粒子添加の影響                 | 102 |
| 5.4. 結言                                            | 105 |
| 参考文献                                               | 106 |
| 6. SiC 分散マグネシウム基複合材料                               | 107 |
| 6.1. 緒言                                            | 107 |
| 6.2. 実験方法                                          | 110 |
| 6.2.1. 供試材                                         | 110 |
| 6.2.2. 修飾マグネシウム合金チップ製造方法                           | 110 |
| 6.2.3. 射出成形                                        | 111 |
| 6.2.4. 射出成形品の評価方法                                  | 111 |
| 6.3. 検討結果および考察                                     | 112 |
| 6.3.1. SiC 粉末修飾マグネシウム合金チップ                         | 112 |
| 6.3.2. 射出成形品の金属組織に及ぼす SiC 添加の影響                    | 112 |
| 6.3.3. 射出成形品の機械的性質に及ぼす SiC 添加の影響                   | 114 |
| 6.3.4. 射出成形品のヤング率に及ぼす SiC 添加の影響                    | 115 |

|                                 |     |
|---------------------------------|-----|
| 6.3.5. 射出成形品の熱的性質に及ぼす SiC 添加の影響 | 118 |
| 6.4. 結言                         | 119 |
| 参考文献                            | 120 |
| 7. 総括                           | 123 |
| 参考文献                            | 127 |
| 研究業績                            | 129 |
| 謝辞                              | 135 |

# 1. 序章

## 1.1. 社会的背景

持続可能な開発目標(SDGs:Sustainable Development Goals)は、ミレニアム開発目標(MDGs)の後継として、2015年9月の国連サミットで採択された「持続可能な開発のための2030アジェンダ」に記載された国際目標である。SDGsは17のゴール・169のターゲットから構成され、地球上の「誰一人取り残さないこと(leave no one behind)」を誓っている<sup>1-1)</sup>。日本においても、2015年9月、政府よりステートメントが発表され、2030アジェンダの実施には、あらゆるステークホルダーが役割を果たすグローバル・パートナーシップが不可欠であるとして、日本もその一員としてアジェンダ実施に最大限努力していくことを示した<sup>1-2)</sup>。SDGsは、世界共通の目標であるとともに、企業活動においても企業の社会的責任(CSR活動、Corporate Social Responsibility)を果たす上で非常に重要な課題である。また、2006年、国連が責任投資原則(PRI:Principles for Responsible Investment)を提唱し、2015年に年金積立金管理運用独立行政法人(GPIF)がPRIに署名したことにより、国内においても、ESG(Environment・Social・Governance)投資が浸透してきた。企業経営におけるSDGsの考え方は、その企業のこれまでの社会に対する必要性という観点ではなく、将来的に必要かという意味であり、投資家としても将来の企業価値を勘案する上で重要視している。このように、投資家によるESG投資と、企業によるSDGsへの取組は表裏一体である<sup>1-3)</sup>。よって、企業のSDGsへの取組はますます重要なものとなっている。

SDGsには、環境、社会、経済の3つの側面があり、それぞれが複雑に影響している。採択された全17の目標のうち、「目標6:安全な水とトイレを世界中に」、「目標13:気候変動に具体的な対策を」、「目標14:海の豊かさを守ろう」、「目標15:陸の豊かさも守ろう」の4つが環境保全に該当する目標として挙げられている。中でも、気候変動は、地球全体に影響を及ぼしており、SDGsの他の目標とも強く関連している。気候変動の原因の一つとされている温室効果ガスの排出削減は喫緊の課題である。2018年に、気候変動に関する政府間パネル(IPCC, Intergovernmental Panel on Climate Change)は、現状のまま地球温暖化が続けば、2030年から2052年の間に1.5°Cの地球温暖化をまねく可能性が高いとする特別報告書を公表した<sup>1-4)</sup>。IPCC特別報告書で示されている図を、Fig. 1-1に示す。

## Cumulative emissions of CO<sub>2</sub> and future non-CO<sub>2</sub> radiative forcing determine the probability of limiting warming to 1.5°C

a) Observed global temperature change and modeled responses to stylized anthropogenic emission and forcing pathways

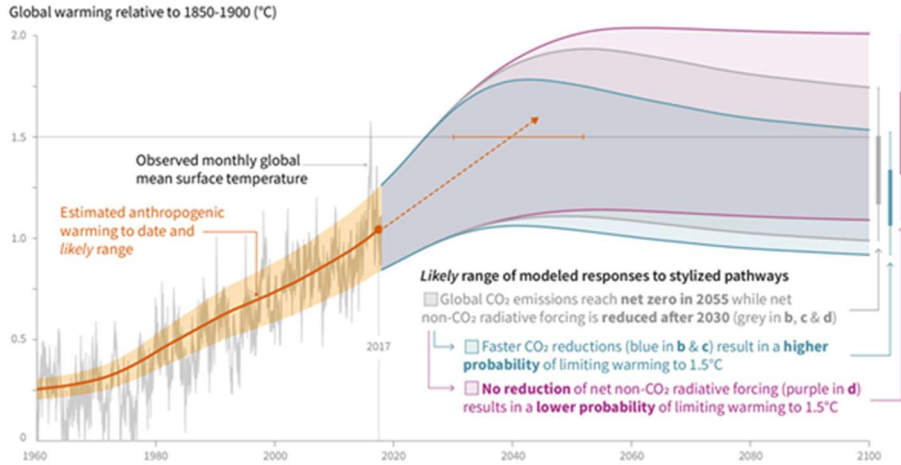


Fig. 1-1 Observed monthly global mean surface temperature change and estimated anthropogenic global warming (solid orange line up to 2017, with orange shading indicating assessed likely range). Orange dashed arrow and horizontal orange error bar show respectively the central estimate and [...] <sup>1-4)</sup>.

2017年までは実際の観測データであり、オレンジ色の実線と色付けされた領域は、人為起源による温度上昇の推定値を示し、2017年からのオレンジ色の破線矢印とその到達地点付近にある水平の実線は、地球温暖化が現在の度合いで続いた場合の工業化以前と比較した推定気温上昇の中央値と1.5°Cに達する時期の不確実性の幅を示している。このような背景より、2020年、日本政府は、「2050年カーボンニュートラル宣言」を行った。その内容は、2050年までに温室効果ガスの「排出量」から植林、森林管理などによる「吸収量」を差し引いた合計を、実質的にゼロにすることであり、具体的には、温室効果ガスを46%削減(2013年度比)する目標となっている。ここで、日本における温室効果ガスのガス別排出量を Table 1-1<sup>1-5)</sup>示す。CO<sub>2</sub>ガスが、温室効果ガスの9割以上を占めている。Fig. 1-2<sup>1-5)</sup>に、日本における温室効果ガスの部門別排出量を示す。これは、発電および熱発生に伴うエネルギー起源のCO<sub>2</sub>排出量を、電力および熱の消費量に応じて、消費者側の各部門に配分した排出量である。製造業等が入る産業部門の排出が最も多く、次いで輸送部門の順となっている。日本において、温室効果ガスの約8割以上は、企業活動により排出されている。前述したように、企業においてSDGs経営およびESG投資は表裏一体として重要であり、各企業においても、独自のカーボンニュートラル宣言を行い、脱炭素経営に向けた取り組みが広がっている。

Table 1-1 Greenhouse gas emissions by gas type<sup>1-5)</sup>.

|                           | 1990年度           | 2013年度           | 2019年度           | 2020年度           |                    |                   |
|---------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|--------------------|-------------------|
|                           | 排出量              | 排出量              | 排出量              | 排出量<br>(シェア)     | 変化率<br>《変化率》       |                   |
|                           | (シェア)            | (シェア)            | (シェア)            |                  | 2013年度比            | 2019年度比           |
| 合計                        | 1,275<br>(100%)  | 1,409<br>(100%)  | 1,212<br>(100%)  | 1,150<br>(100%)  | -259.0<br>《-18.4%》 | -62.1<br>《-5.1%》  |
| 二酸化炭素 (CO <sub>2</sub> )  | 1,164<br>(91.2%) | 1,318<br>(93.5%) | 1,108<br>(91.4%) | 1,044<br>(90.8%) | -273.7<br>《-20.8%》 | -63.9<br>《-5.8%》  |
| エネルギー起源                   | 1,068<br>(83.7%) | 1,235<br>(87.7%) | 1,029<br>(84.9%) | 967<br>(84.1%)   | -268.0<br>《-21.7%》 | -61.2<br>《-5.9%》  |
| 非エネルギー起源                  | 96.1<br>(7.5%)   | 82.5<br>(5.9%)   | 79.5<br>(6.6%)   | 76.8<br>(6.7%)   | -5.7<br>《-6.9%》    | -2.7<br>《-3.4%》   |
| メタン (CH <sub>4</sub> )    | 44.1<br>(3.5%)   | 30.1<br>(2.1%)   | 28.5<br>(2.3%)   | 28.4<br>(2.5%)   | -1.7<br>《-5.6%》    | -0.08<br>《-0.3%》  |
| 一酸化二窒素 (N <sub>2</sub> O) | 32.4<br>(2.5%)   | 22.0<br>(1.6%)   | 20.3<br>(1.7%)   | 20.0<br>(1.7%)   | -2.1<br>《-9.4%》    | -0.27<br>《-1.3%》  |
| 代替フロン等4ガス                 | 35.4<br>(2.8%)   | 39.1<br>(2.8%)   | 55.4<br>(4.6%)   | 57.5<br>(5.0%)   | +18.4<br>《+47.1%》  | +2.1<br>《+3.8%》   |
| ハイドロフルオロカーボン類 (HFCs)      | 15.9<br>(1.2%)   | 32.1<br>(2.3%)   | 49.7<br>(4.1%)   | 51.7<br>(4.5%)   | +19.6<br>《+61.0%》  | +2.0<br>《+4.0%》   |
| パーフルオロカーボン類 (PFCs)        | 6.5<br>(0.5%)    | 3.3<br>(0.2%)    | 3.4<br>(0.3%)    | 3.5<br>(0.3%)    | +0.19<br>《+5.7%》   | +0.05<br>《+1.5%》  |
| 六ふっ化硫黄 (SF <sub>6</sub> ) | 12.9<br>(1.0%)   | 2.1<br>(0.1%)    | 2.0<br>(0.2%)    | 2.0<br>(0.2%)    | -0.05<br>《-2.3%》   | +0.03<br>《+1.4%》  |
| 三ふっ化窒素 (NF <sub>3</sub> ) | 0.03<br>(0.003%) | 1.6<br>(0.1%)    | 0.26<br>(0.02%)  | 0.29<br>(0.03%)  | -1.3<br>《-82.1%》   | +0.03<br>《+10.5%》 |

(単位：百万トンCO<sub>2</sub>換算)

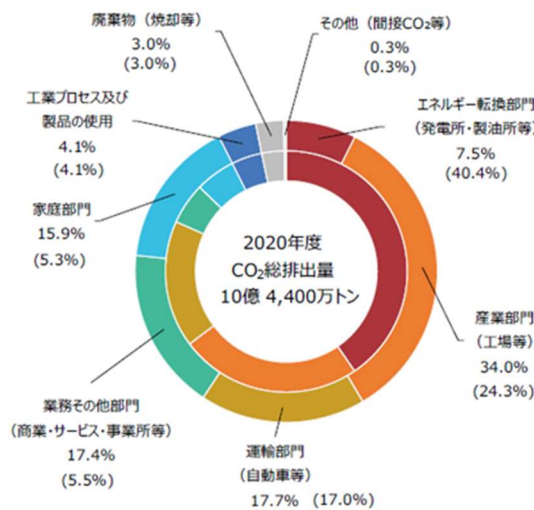


Fig. 1-2 Greenhouse gas emissions by sector<sup>1-5)</sup>.

さて、具体的な温室効果ガス削減の施策として、化石燃料をエネルギー源とする際に発生するCO<sub>2</sub>削減が必要である。必要とするエネルギーを、太陽光、風力、水力、地熱およびバイオマス等の再生可能エネルギーに代替し、脱炭素化されたエネルギーを使用するのが一つの方法となる。もう一つの方法は、いわゆる省エネルギーである。例えば、蛍光灯からLED照明への変更、ヒートポンプによる廃熱回収など省エネ技術や省エネ機器の導入が進んでいる。また、輸送部門のエネルギー消費量の9割を占める自動車において、車両の軽量化は大きな省エネルギーが見込まれる。Fig. 1-3<sup>1-6)</sup>に燃費値に及ぼす車両重量の影響を示す。全体的に右下がりのプロットとなっており、車両重量の軽量化は燃費に及ぼす影響が大きいことが分かる。自動車産業においては、CASE (Connected, Autonomous, Shared & Service, Electrified)と呼ばれる変革期にあるが、

電動化はカーボンニュートラルのキーポイントとされている。仮に電気自動車の普及が進んだとしても、車両重量の軽量化は共通事項である。Fig. 1-4<sup>1-7)</sup>に、自動車構成材料の予測を示す。1977年から2010年にかけて、主は鉄鋼材料であり、鉄鋼材料としての比率はほぼ変わらず、高張力鋼の割合が増加している。2035年は、鉄鋼材料の割合は4割となり、樹脂、アルミニウム、マグネシウムの使用割合が増加すると予想している。SDGs を背景に、カーボンニュートラルな世の中を目指していく中で、軽量化に貢献する材料開発は大きな期待を担っており、実用金属材料においてもっとも比重が小さいマグネシウムは今後ますます重要な材料となる。

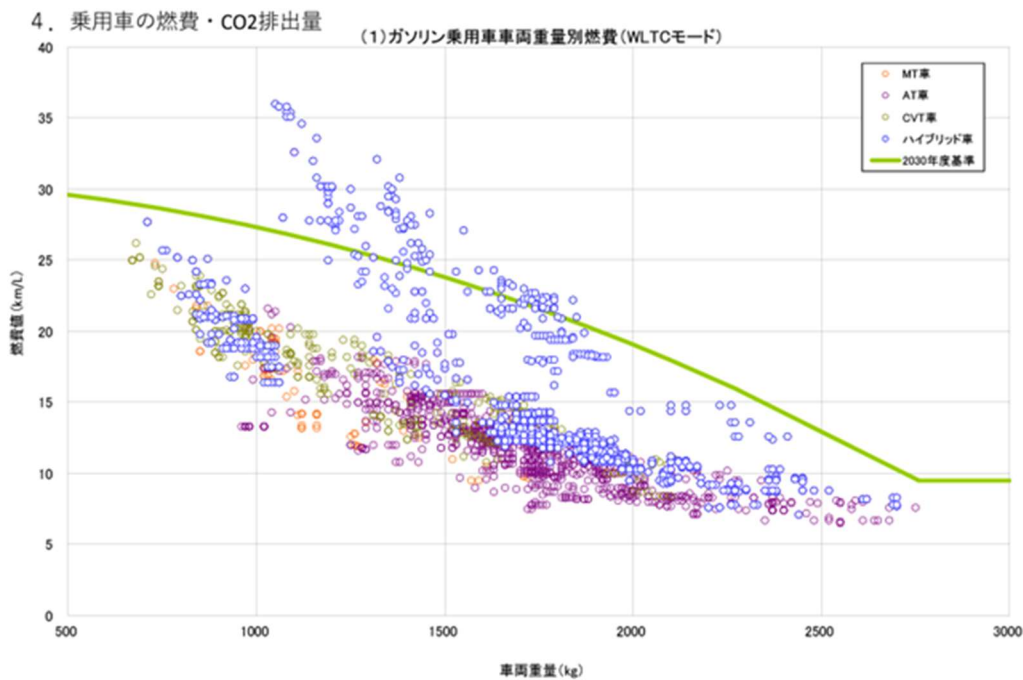


Fig. 1-3 Gasoline vehicle fuel economy by vehicle weight<sup>1-6)</sup>.

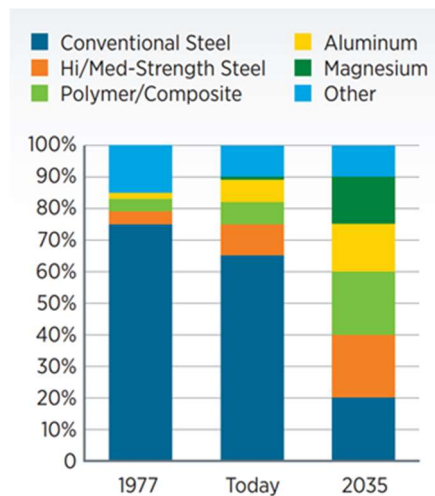


Fig. 1-4 Typical composition of past and present cars versus a future lightweight vehicle<sup>1-7)</sup>.



## 1.2. マグネシウムについて

### 1.2.1. マグネシウムの起源と歴史

約 150 億年前に宇宙はビックバンと呼ばれる大爆発より始まり、膨張に伴い温度が下がるにつれて、原子を構成する陽子、中性子、電子などが生まれ、それらが結びついて「水素」や「ヘリウム」が形成された。それらが集まりガス状の雲となり、恒星を形作った。恒星の内部では、その引力により原子同士が押しつけられエネルギーを生み出し、新たに陽子と中性子の結合(核融合)が進み、より重い原子が次々と作られていった。この核融合の終着点は、「鉄」である。鉄は、全元素の中で最もエネルギーが低い。一方、鉄まで核融合が進んだ恒星は縮み、その重力により鉄原子核由来の陽子が電子を吸収して、中性子とニュートリノになる反応が起こる。その結果、恒星は自らの重みに耐えられなくなり重力崩壊を起こし、その反動で一瞬のうちに大爆発(超新星爆発)を起こす。鉄よりも重い原子は、この超新星爆発の際に作られる<sup>1-8)</sup>。Fig. 1-5 は、宇宙における元素の存在量を示したものである<sup>1-9)</sup>(太陽系内の物質から得られたデータに基づいているという理由により、厳密には、太陽系における元素の存在量となる)。

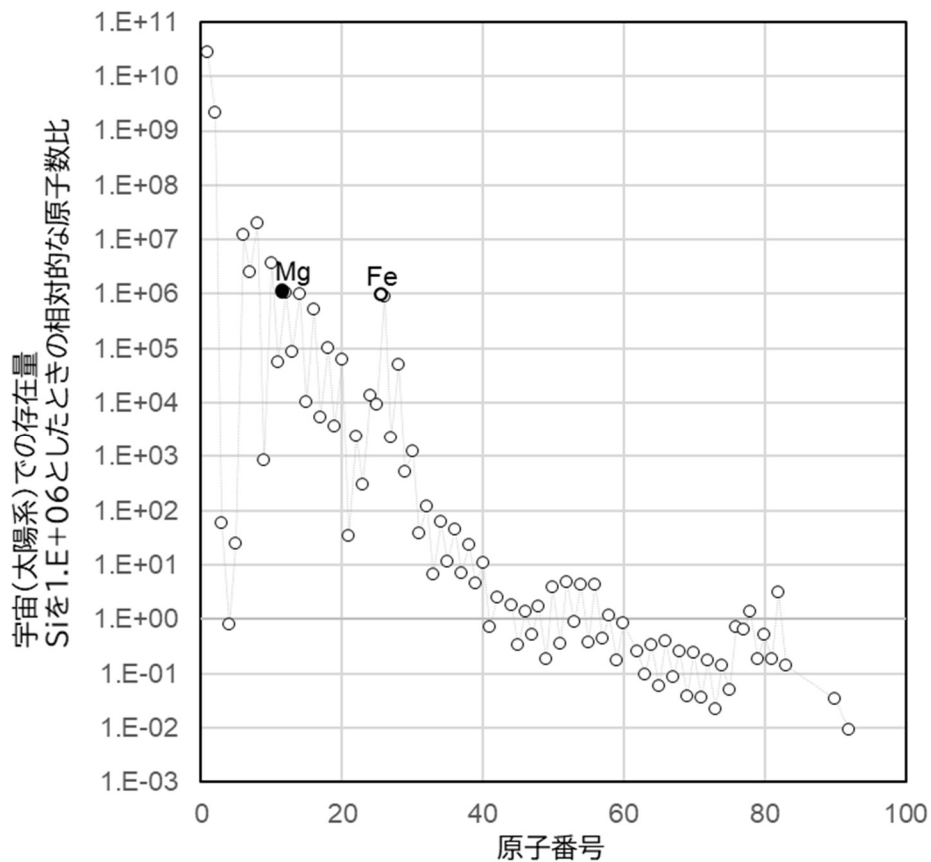


Fig. 1-5 Amount of elements in the universe (solar system) <sup>1-9)</sup>.

ビッグバン由来の水素やヘリウムはいまだ大量に存在し、鉄より軽い第 1 世代の元素の原料として多く残っている。一方、超新星爆発によりつくられる鉄よりも重い第 2 世代の元素は、その存在量が少ないことが分かる。核融合と核分裂の終着点である鉄は、その存在量が特異的に多い。Mg は、鉄よりも原子番号で 14 低い原子であり、より重い鉄に向かっているが、現時点での宇宙での存在量は鉄にほぼ等しい。Table 1-2 は地球における元素存在比である<sup>1-10)</sup>。H、He、Ne、N および Ar は、ほとんど存在せず、地球は主に、O、Si、Mg および Fe から構成されており、Si、Mg および Fe はほぼ同量存在している。これらの物質を、人類が利用できる鉱物資源として考えると、Table 1-3 に示すクラーク数が重要となる<sup>1-11)</sup>。クラーク数とは、海水面下 10 マイル(約 16km)までの地殻と水圏および気圏を加えた部分、いわゆる地球上の表面付近に存在する元素の割合を推定したものである。クラーク数によると、マグネシウムは 8 番目に多い元素である。資源として捉えた時、ドロマイト(MgCO<sub>3</sub>・CaCO<sub>3</sub>)、カイナイト(MgSO<sub>4</sub>・KCl・3H<sub>2</sub>O)、カーナライト(MgCl<sub>2</sub>・KCl・6H<sub>2</sub>O)等に多く含まれ、海水中にも 1.3g/L の割合で含まれる。マグネシウムは地球上の地表付近に存在する割合も大きく、さらには、海水中(全海水中に含まれる Mg の総量は、約 1800 兆トン<sup>1-12)</sup>にも含まれることから、世界中で入手可能な、枯渇する恐れのない金属元素であるといえる。

Table 1-2 Elemental abundances in Earth<sup>1-10)</sup>.

| Element           | Earth  |
|-------------------|--------|
| H, ppm            | 33     |
| <sup>4</sup> He*  | 111    |
| Li, ppm           | 1.85   |
| Be, ppb           | 45     |
| B, ppb            | 9.6    |
| C, ppm            | 446    |
| N, ppm            | 4.1    |
| O, %              | 30.12  |
| F, ppm            | 13.5   |
| <sup>20</sup> Ne* | 0.50   |
| Na, ppm           | 1250   |
| Mg, %             | 13.90  |
| Al, %             | 1.41   |
| Si, %             | 15.12  |
| P, ppm            | 1920   |
| S, %              | 2.92   |
| Cl, ppm           | 19.9   |
| <sup>36</sup> Ar* | 2.20   |
| K, ppm            | 135    |
| Ca, %             | 1.54   |
| Sc, ppm           | 9.6    |
| Ti, ppm           | 820    |
| V, ppm            | 82     |
| Cr, ppm           | 4120   |
| Mn, ppm           | 750    |
| Fe, %             | 32.07  |
| Co, ppm           | 840    |
| Ni, %             | 1.82   |
| Cu, ppm           | 31     |
| Zn, ppm           | 74     |
| Ga, ppm           | 3.1    |
| Ge, ppm           | 7.6    |
| As, ppm           | 3.2    |
| Se, ppm           | 9.6    |
| Br, ppb           | 106    |
| <sup>84</sup> Kr* | 0.0236 |
| Rb, ppb           | 458    |
| Sr, ppm           | 14.5   |
| Y, ppm            | 2.62   |
| Zr, ppm           | 7.2    |
| Nb, ppb           | 800    |
| Mo, ppm           | 2.35   |

Table 1-3 Average elementary composition of igneous rocks<sup>1-11)</sup>.

|               | 1       | 2        | 3       | 4          |
|---------------|---------|----------|---------|------------|
| Oxygen.....   | 46.59   | 46.41    | 47.29   | 47.2       |
| Silicon.....  | 27.72   | 27.58    | 28.02   | 28.0       |
| Aluminum...   | 8.13    | 8.08     | 7.96    | 8.0        |
| Iron.....     | 5.01    | 5.08     | 4.56    | 4.5        |
| Calcium.....  | 3.63    | 3.61     | 3.47    | 3.5        |
| Sodium.....   | 2.85    | 2.83     | 2.50    | 2.5        |
| Potassium...  | 2.60    | 2.58     | 2.47    | 2.5        |
| Magnesium...  | 2.09    | 2.09     | 2.29    | 2.5        |
| Titanium..... | .63     | .720     | .46     | .33        |
| Phosphorus..  | .13     | .157     | .13     | .22        |
| Hydrogen...   | .13     | .129     | .16     | .17        |
| Manganese...  | .10     | .124     | .078    | .075       |
| Sulphur.....  | .052    | .080     | .10     | .06        |
| Barium.....   | .050    | .081     | .093    | .03        |
| Chlorine..... | .048    | .096     | .063    | .04-.025   |
| Chromium...   | .037    | .068     | .034    | .01        |
| Carbon.....   | .032    | .051     | .13     | .22        |
| Fluorine....  | .030    | .030     | .10     | .04-.025   |
| Zirconium...  | .026    | .052     | .017    | .02-.01    |
| Nickel.....   | .020    | .031     | .020    | .005       |
| Strontium...  | .019    | .034     | .034    | .005       |
| Vanadium...   | .017    | .041     | .017    | .00n       |
| C e r i u m , |         |          |         |            |
| yttrium...    | .015    | .020     | .....   | .00nn      |
| Copper.....   | .010    | .010     | .....   | .000, n    |
| Uranium....   | .008    | .000,00n | .....   | .000,00n   |
| Tungsten....  | .005    | .000,00n | .....   | .000,00n   |
| Lithium.....  | .004    | .005     | .004    | .004       |
| Zinc.....     | .004    | .004     | .....   | .000, n    |
| Columbium,    |         |          |         |            |
| tantalum..    | .003    | .000,00n | .....   | .000,000,n |
| Hafnium....   | .003    | .....    | .....   | .....      |
| Thorium....   | .002    | .000,00n | .....   | .000,000,n |
| Lead.....     | .002    | .002     | .....   | .000, n    |
| Cobalt.....   | .001    | .003     | .....   | .00n       |
| Boron.....    | .001    | .001     | .....   | .00n       |
| Glucinum...   | .001    | .001     | .....   | .00n       |
|               | 100.000 | 100.000  | 100.000 | 100.000    |

マグネシウムは、1808年、イギリスのDavyが発見したとされている。イギリスのFaradayは、1830年に溶融塩化マグネシウムから電析によるマグネシウムの析出に成功した。一方、フランスのBussyは、1831年に金属カリウム蒸気で熱還元による分離に成功し、初めてマグネシウムの塊を得たと言われている。それから、熱還元、塩化物還元、金属ナトリウムによるMgCl<sub>2</sub>還元法と、マグネシウム精錬の量産化に関する研究が種々改良、提案されるようになった。世界で最初に大量生産に成功したのはドイツの溶融塩電解法である。1886年、この精錬法による工場がドイツのメリーゲンに建設され、マグネシウムの工業生産は大きく前進した。金属マグネシウムの工業化に先鞭をつけたドイツは、第一次世界大戦まで世界唯一のマグネシウム供給国として独占的な地位を占めていた。その後、世界各国に多くの精錬工場が建設され、第二次世界大戦中にマグネシウムの需要はさらに増大することとなった<sup>1-13)</sup>。1990年からの世界のマグネシウム地金生産量をFig. 1-6<sup>1-14)</sup>に示す。1990年代より順調に生産量が増加しており、2015年より増減を繰り返しながら増加傾向が収まっている。地域別には、西側諸国の生産量はほぼ変化がないのに対し、特に中国の生産量の増加が著しく、2021年のマグネシウム地金生産量の950千トンのうち約8割以上を中国が産出している。中国のマグネシウム精錬企業は70~80社と言われているがその数は定かでない<sup>1-15)</sup>。現在、世界のマグネシウム供給において、中国への一国集中の状態にありその供給安定性が危惧されている。

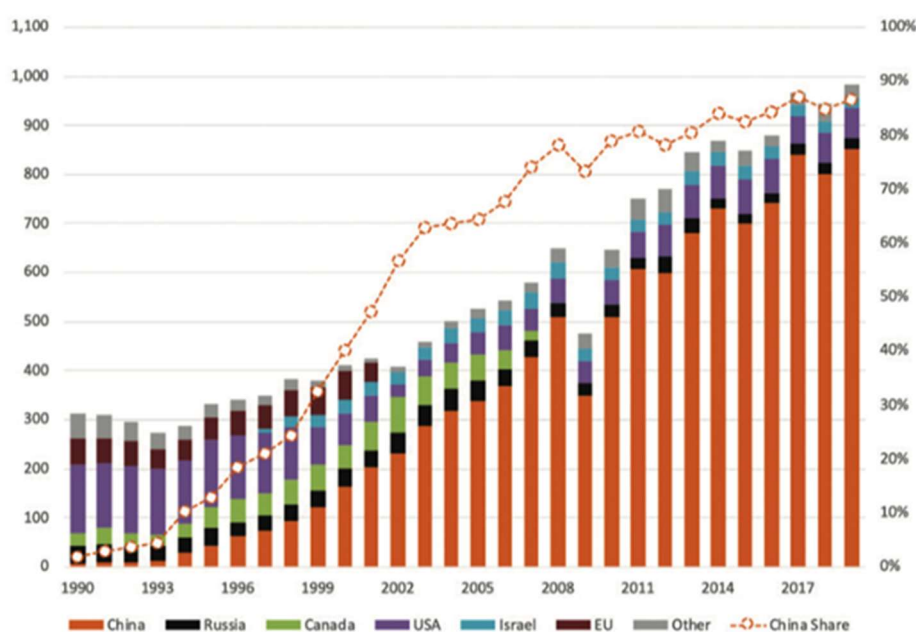


Fig. 1-6 Global primary magnesium production by country<sup>1-14)</sup>.

Fig. 1-7 に 2020 年から 2022 年の間のマグネシウム地金価格動向を示す<sup>1-16)</sup>。2021 年 6 月に中国政府によるエネルギー消費抑制政策の影響で、マグネシウムの生産地である陝西省および山西省において工場稼働停止処置がとられ、マグネシウム地金価格が 4 倍を超えるまで高騰した。2023 年現在、約 3500 \$ /ton であり、最高値であった約 8400 \$ /ton からは半値以下に下がったものの、それ以前の約 2100 \$ /ton よりも高い水準で推移している。

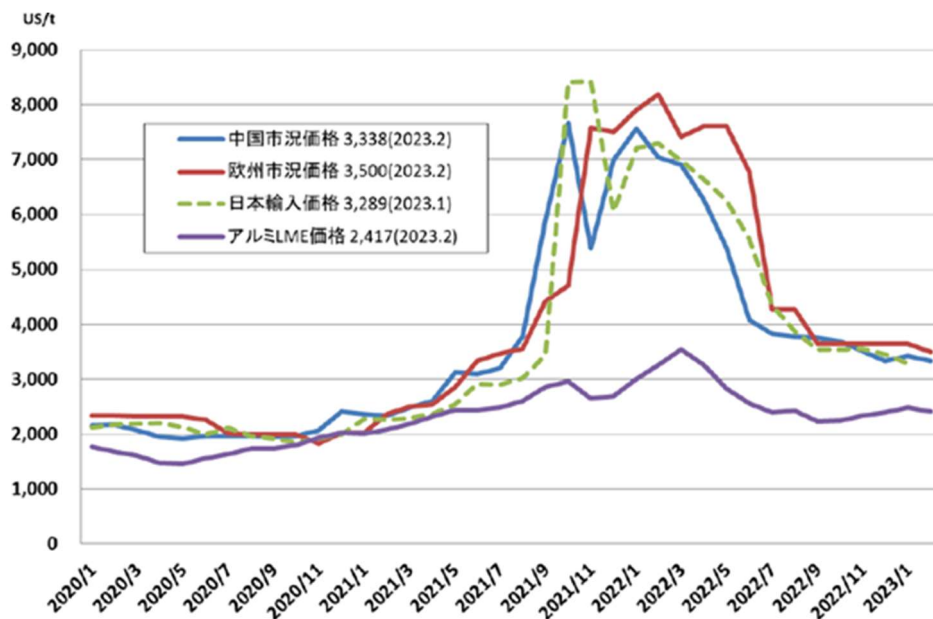


Fig. 1-7 Magnesium ingot price<sup>1-16)</sup>.

日本においては、1921 年に実験室レベルでマグネシウムの電解法による抽出が行われ、1931 年に年産 20 トン規模の精錬工場が設立された。航空機用アルミニウム合金への添加剤や鉄鋼脱硫剤としての用途として、徐々に生産量が増大し、第二次世界大戦における航空機の需要により 1944 年に過去最大の 4962 トンが生産された。しかしながら、終戦を迎え、航空機産業とともにマグネシウムの生産は途絶えた。その後、1955 年に古河マグネシウムよりマグネシウムの精錬が再開され、宇部興産、日本重化学工業がマグネシウム精錬事業に参入したが、1994 年にすべての企業において国内での操業が停止された<sup>1-15)</sup>。このような現状において、日本で流通するマグネシウムは、全量を輸入に頼っている。2022 年の日本のマグネシウム地金国別輸入量を Fig. 1-8<sup>1-17)</sup>に示す。2022 年は、前記したマグネシウム

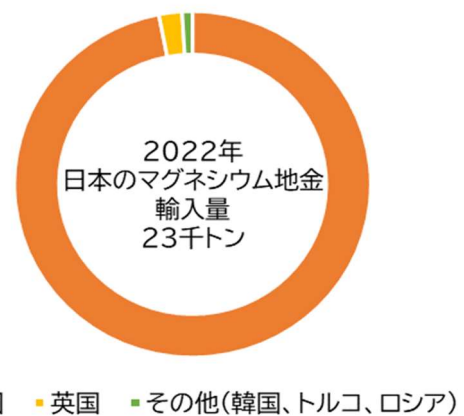


Fig. 1-8 Magnesium ingot imports by country for Japan in 2022<sup>1-17)</sup>.

地金の価格高騰の影響により、2021 年が輸入量 32 千トンであったものが 2022 年では 23 千トンと大幅に縮小したが、中国への依存は以前強く全量の約 97%が中国からの輸入であった。

2020 年の日本のマグネシウム需要実績は 30 千トンであり、その内訳を Fig. 1-9<sup>1-18)</sup>に示す。国内で最も大きな需要はアルミニウム合金添加剤であり、ほぼ全需要の半数を占めている。次にダイカスト、鉄鋼脱硫剤、ノジュラー鑄鉄接種剤と続く。構造部材としては全体の約 22%しかない。マグネシウムは、国内では他の物質を製造するための副原料として重宝されている現状にある。2015 年から 2020 年の日本国内用途別需要実績について、Fig. 1-10<sup>1-18)</sup>に示す。2020 年は新型コロナウイルス感染症の影響を受け、緊急事態宣言の発令による生産活動の停止等があり、すべての分野で大幅に需要が減少した。特に、自動車分野での影響が大きくそれに伴いアルミニウム合金添加剤および鉄鋼脱硫剤での減少が目立っている。ダイカストおよび展伸材は大きな影響を受けずほぼ横ばいであるが、射出成形のみ需要が上昇傾向にある。

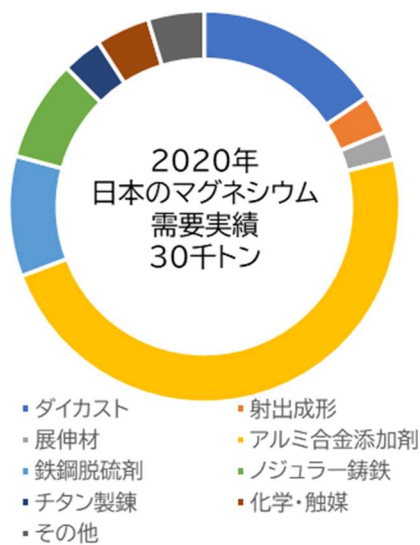


Fig. 1-9 Actual demand for magnesium in Japan in 2020 <sup>1-18)</sup>.

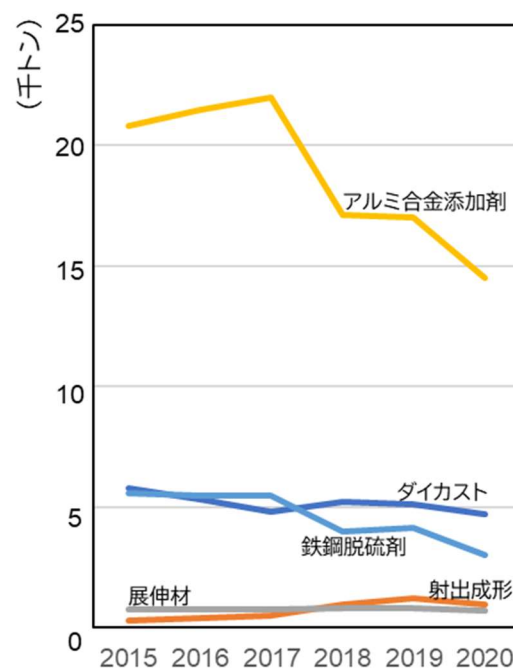


Fig. 1-10 Magnesium actual trends by application in Japan <sup>1-18)</sup>.

日本におけるマグネシウム需要推移を Fig. 1-11<sup>1-19)</sup>に示す。照明弾用途から始まったマグネシウムの需要は、ダイカスト技術の発展、チクソモールディング法による射出成形の導入により、ノート型パソコンや携帯電話等の電子機器へ採用され、順調に増加を続けた。その後、自動車部品への採用が進み、2007 年に最高需要量となる 47 千トンに達した。リーマンショックによる縮小以降、現在は約 30 千トン~35 千トンで推移している。

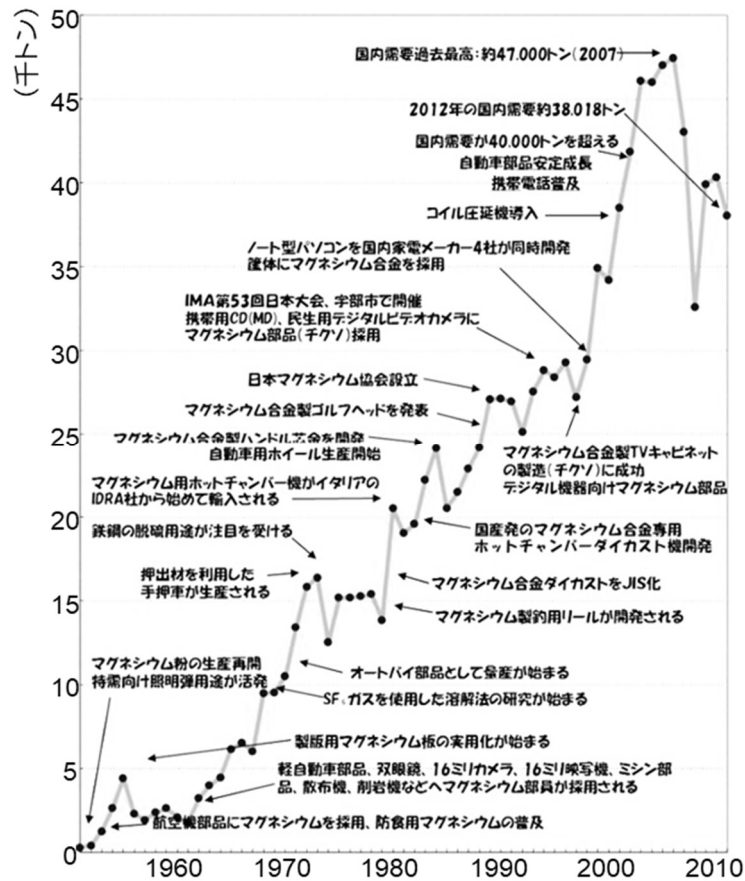


Fig. 1-11 Magnesium demand trends in Japan<sup>1-19)</sup>.

### 1.2.2. マグネシウムの物性

マグネシウムは原子番号 12、原子量 24.305 の周期律表第Ⅱ族のアルカリ土類金属であり、光沢のある銀白色の金属である。Table 1-4 にマグネシウム、アルミニウム、チタンおよび鉄の物性値比較を示す。マグネシウムの比重は 1.74 であり、アルミニウムの比重 2.74 の 3 分の 2 以下、チタニウムの比重 4.54 の約 3 分の 1、鉄の比重 7.86 の 4 分の 1 以下であり、実用金属中最も軽量である。マグネシウムの融点は 650℃であり、アルミニウムとほぼ同じで、実用金属としては比較的融点である。マグネシウムの熱膨張係数はアルミニウムに比べ若干大きく、チタンの 3 倍、鉄の 2 倍ほど大きい。マグネシウムの熱伝導係数は、167W/(mK)でありアルミニウムの約 75%程度の値を示す。

Table 1-4 Properties of magnesium and other metals.

| 金属名 | 比重   | 融点 (°C) | 沸点 (°C) | 熱膨張係数 (/K×10 <sup>-6</sup> ) | 熱伝導係数 (W/mK) | 引張強さ (MPa) | 伸び (%) | 硬さ (HV) |
|-----|------|---------|---------|------------------------------|--------------|------------|--------|---------|
| Mg  | 1.74 | 650     | 1110    | 25.5                         | 167          | 98         | 5      | 46      |
| Al  | 2.74 | 660     | 2486    | 23.9                         | 220          | 88         | 45     | 44      |
| Ti  | 4.54 | 1668    | 3287    | 8.4                          | 17           | 330        | 45     | 160     |
| Fe  | 7.86 | 1535    | 2757    | 11.7                         | 63           | 265        | 45     | 110     |

機械的性質において、マグネシウムは稠密六方構造(hcp)であり、優先すべり系は底面すべりである。そのため、面心立方構造のアルミニウム、体心立方構造の鉄および同じ hcp 構造ではあるが優先すべり系が柱面すべりであるチタンに比べ、塑性変形能が低く、伸びが小さい。マグネシウムの付加価値を向上させる特性として、優れた振動減衰性が挙げられる<sup>1-20)</sup>。マグネシウムの振動減衰性が高い理由として、転位型の機構による内部摩擦と説明されている。ピン止めされていた転位が応力により離脱し、振動エネルギーが熱エネルギーとして吸収され静履歴損失による内部摩擦が大きくなり、振動エネルギーを吸収すると考えられている<sup>1-21)</sup>。Fig. 1-12 に従来のねじり振動法により、その材料の降伏強さの10分の1の応力下で測定された各種金属材料の減衰係数を示す。マグネシウム合金は、従来、制振合金として使用されている Al-Zn 合金、鋳鉄および 12%Cr ステンレス鋼と同等の振動減衰性を有している<sup>1-20)</sup>。

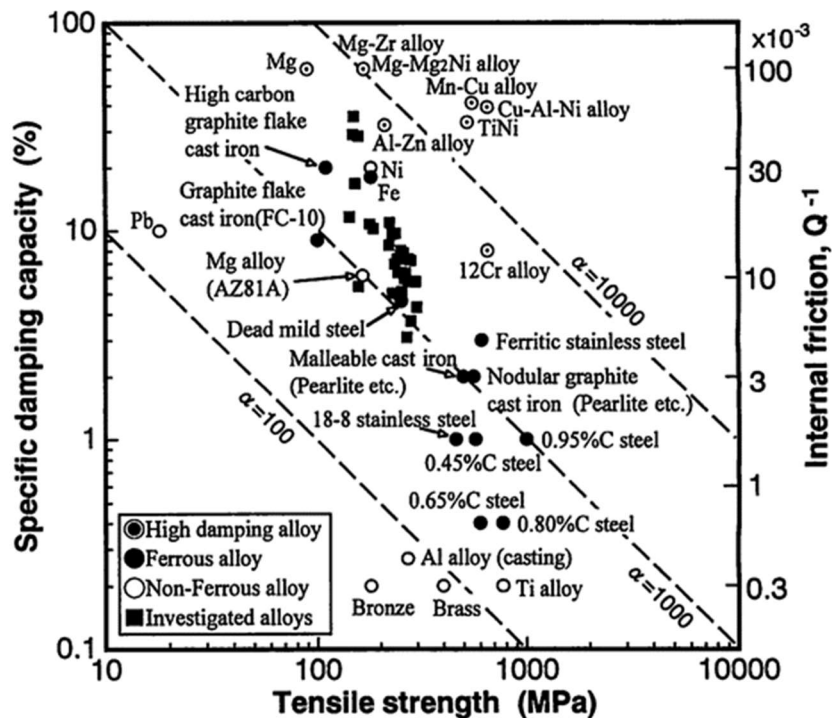


Fig. 1-12 Intrinsic attenuation capacity of metallic materials<sup>1-20)</sup>.

その他、マグネシウム合金は切削抵抗が小さく優れた切削性を有している。また、マグネシウム合金は、広い周波数帯で高い電磁波シールド性を有しており、電子機器等の筐体に適している側面を有している。また、マグネシウムは人体に無害であると同時に必須成分でもあり生体親和性が高く、さらには生体吸収性を持つため、医療機器分野での関心が高まっている。

### 1.2.3. マグネシウムの精錬方法

クラーク数によるとマグネシウムは地球上の表面付近に存在する元素で 8 番目に多い元素である。例えば、ドロマイト( $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ ) 鉱石のように、石灰岩の主成分である炭酸カルシウムと、海水中に含まれるマグネシウムが反応したものは、世界中どこでも採取することができる。また、海水中には、1.3g/L の割合で含まれており、イスラエルの死海のようなブラインと呼ばれる湖沼の濃厚塩水では 8g/L のマグネシウムが含有されている<sup>1-22)</sup>。一方、マグネシウムの精錬には非常に大きなエネルギーが必要となる。Fig. 1-13 に各種金属の素金属製造に要するエネルギーを示す<sup>1-23)</sup>。基本的にマグネシウム酸化物は極めて安定であるため、アルミニウムよりも大きな単位質量当たりのエネルギーを必要とし、チタンとほぼ同等のエネルギーを消費する。ここで、Fig. 1-14<sup>1-22)</sup> に縦軸に精錬に要するエネルギー、横軸に溶解に要するエネルギーをそれぞれ単位体積あたりで評価した図を示す。単位体積当たりのエネルギーで議論すると、マグネシウムはアルミニウムの6割、チタンの3割程度のエネルギーしか必要としない。この縦軸と横軸の比  $\eta$  は一旦金属にしたものを溶解するエネルギーと精錬して熔融金属を得るエネルギーとの比であり、リサイクルを行うことによる省エネルギーの利得に相当している。よって、マグネシウムは  $\eta$  が約5と大きくリサイクルを促進すべき金属であることが言える<sup>1-22)</sup>。

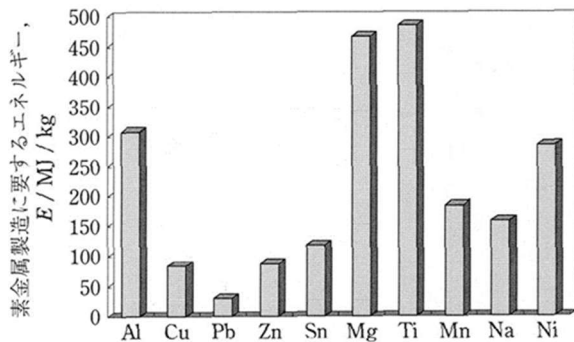


Fig. 1-13 Energy required to produce metal<sup>1-23)</sup>.

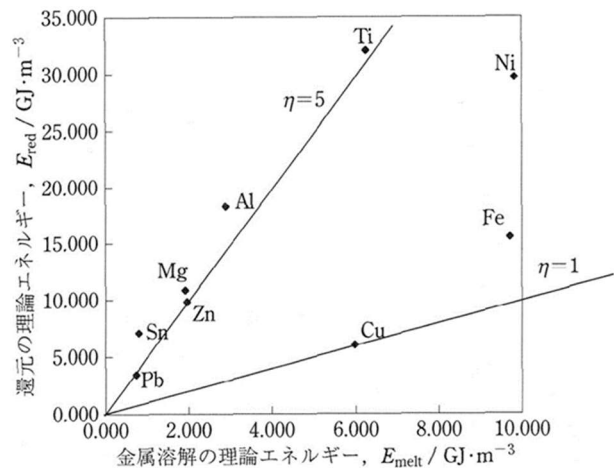


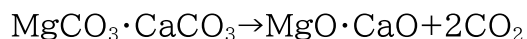
Fig. 1-14 Theoretical energy required for metal reduction and melting<sup>1-22)</sup>.

金属マグネシウムを精錬する方法は、大別して熱還元法と電解法がある。現在、マグネシウムの精錬はそのほとんどが中国で行われている。中国では、熱還元法であるピジョン(Pidgeon)法が多く採用されている。ピジョン法とは、ドロマイト( $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ )を  $1100^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$  で焼成して得られるドライム( $\text{MgO} \cdot \text{CaO}$ )と75%以上のシリコンを含有するフェロシリコン(Fe-Si)の混合ペレットを、水平タイプの耐熱反応管に装填し、温度約  $1200^\circ\text{C}$ 、真空度 1.3Pa において反応させ、

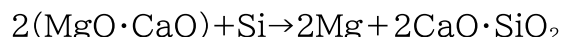


マグネシウム蒸気を低温部(380~520℃)に結晶状に凝縮させ王冠状個体(クラウン)として、金属マグネシウムを得る方法である。焼成および真空還元の反応式を示し、Fig. 1-15 にピジョン法の模式図を示す<sup>1-24)</sup>。

(1) ドロマイトの焼成反応



(2) ドライムとフェロシリコンの還元反応



ピジョン法は、設備費用が安価であることがメリットであるが、バッチ操業であるため人件費の割合が大きく、CO<sub>2</sub> 発生量が多い。直近では中国においても公害対策が強化されており、中国政府の意向とも相まって安定供給という観点で課題が生じている。

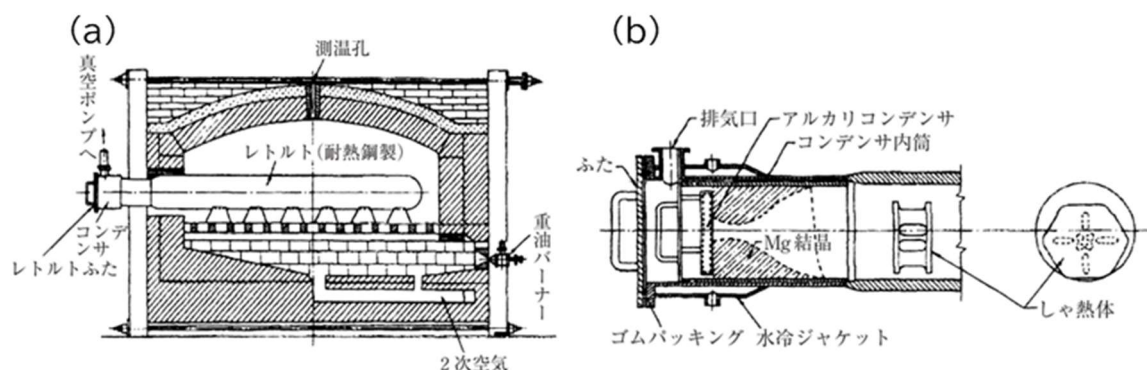


Fig. 1-15 Schematic of the Pigeon Method<sup>1-24)</sup>.

(a) Thermal reduction furnace、(b) Condenser section.

一方、溶融塩電解法は、塩化マグネシウム(MgCl<sub>2</sub>)を含有する混合溶融塩(MgCl<sub>2</sub>-NaCl-KCl-CaCl<sub>2</sub>)を電気分解することによって、鉄陰極に溶融マグネシウムが、黒鉛陽極に塩素ガスが得られる。電解法は熱還元法に比べて工場の生産規模が大きく、設備コストが高価となる<sup>1-24)</sup>。

持続可能な社会の実現を目指し、LCA(Life Cycle Assessment)の考え方が重要となっている。LCAとは、製品やサービスに必要な原料採掘から製品が使用され廃棄されるまでのすべての工程での環境負荷を定量的に表す考え方である。特に温室効果ガス(CO<sub>2</sub>ガス)の数値の見える化が必要である。マグネシウムにおけるLCAレポートをIMAが2020年にアップデートしている<sup>1-25)</sup>。ピジョン法において、フェロシリコンの製造、ドロマイトの焼成および熱還元において、多くのCO<sub>2</sub>排出が行われる。フェロシリコンの製造は、12.5kg-CO<sub>2</sub>/kg-Mgであり、焼成プロセスは使用するガス種により異なり6.7~9.1kg-CO<sub>2</sub>/kg-Mgであり、熱還元プロセスで、4.5~5.5kg-CO<sub>2</sub>/kg-Mgである。ピジョン法における現在のプロセスの平均排出量は、28kg-CO<sub>2</sub>/kg-Mg

となる。コークス炉等から発生するガスを焼成や熱還元の熱源として用いることによって、使用しなければ大気中に放出されるガスをクレジットとして算出すると、CO<sub>2</sub> 排出量は、21.8 kg-CO<sub>2</sub>/kg-Mg となる<sup>1-25)</sup>。この CO<sub>2</sub> 排出量はあくまで地金を製造するために排出されるものであり、例えば自動車や航空機部品を鋼からマグネシウムに変更した際の軽量化効果による燃費低減効果や廃棄まで含めて算出し考察する必要がある。しかしながら、マグネシウム地金製造の CO<sub>2</sub> 排出量は、例えば軟鋼の 2.3 kg-CO<sub>2</sub>/kg-Steel と比べて 10 倍程度大きい。したがって、LCA 的な考え方からマグネシウムは精錬時の CO<sub>2</sub> 排出量の大きさゆえに使用を忌避されることもある。

一般的なピジョン法に対し、LCA に配慮した精錬工法も、いくつか操業されはじめている。例えば、トルコの KAR ピジョン法は、フェロシリコンの製造を太陽光発電のグリーン電力で行い CO<sub>2</sub> 排出量を 20 kg-CO<sub>2</sub>/kg-Mg に抑えている。ブラジルの RIMA プロセスは、製造工程でバイオマスとして使用させるユーカリの CO<sub>2</sub> クレジットを内包することにより CO<sub>2</sub> 排出量を 10 kg-CO<sub>2</sub>/kg-Mg と低く抑えることができる。イスラエルの DSM プロセスは、天然ガス発電を利用し、カーナライト(MgCl<sub>2</sub>·KCl·6H<sub>2</sub>O)を電気分解することと、副産物のクレジットも含め、CO<sub>2</sub> 排出量を 14 kg-CO<sub>2</sub>/kg-Mg と抑えている。中国の QSLM プロセスは、隣接するカリウム工場の廃棄物である塩化マグネシウムから精錬しており、水力発電での電力供給も併せて、CO<sub>2</sub> 排出量を 5 kg-CO<sub>2</sub>/kg-Mg と抑えている(Fig. 1-16<sup>1-25)</sup>)。このように、LCA を考慮したマグネシウム精錬も着実に増えている。

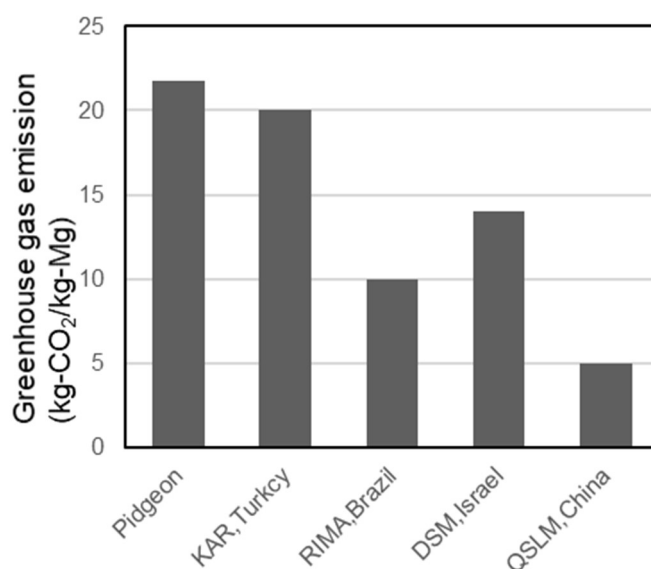


Fig. 1-16 Greenhouse gas emission of magnesium production<sup>1-25)</sup>.

また、日本国内でも環境に配慮したマグネシウム精錬技術がいくつか開発されている。矢部らは太陽光励起レーザーによる還元<sup>1-12, 1-26)</sup>を提案している。これは、太陽光によりクロム-ネオジムYAGレーザーを発振させ、強力なレーザーを照射することにより、マグネシウムを精錬する方法である。また、和田らはマイクロ波を用いたマグネシウム金属精錬<sup>1-27)</sup>を提案している。従来のピジョン法に代わり、その熱源としてマイクロ波による局所加熱を利用し、省エネルギーな精錬法である。このように、クラーク数が8番目で、海水中に約1800兆トンも埋蔵されている豊富な金属資源であるマグネシウムについて、その活用を加速化させるため、LCAに配慮された精錬方法も研究が推進されている。

#### 1.2.4. マグネシウムの鑄造方法

マグネシウムは稠密六方構造(hcp)であり、優先すべり系は底面すべりであり、同じhcp構造を有するチタン、面心立方構造のアルミニウム、体心立方構造の鉄に比べ、塑性変形能が乏しい。したがって、国内において構造部材に用いられるマグネシウムにおいて、展伸材からの製品は1割にも満たない。9割以上は鑄造法(射出成形も含む)により製造されている。鑄造法の中でも、8割以上はダイカスト法である。そこで、鑄造法、ダイカスト法およびチクソモールディング法による射出成形法について説明する。

鑄造法およびダイカスト法は、まずマグネシウム合金の溶解から開始される。溶融したマグネシウムは、空気に触れると発火、燃焼する。したがって、マグネシウム溶湯と空気を遮断する防燃ガスが必要である。以前はフラックスや高濃度の亜硫酸( $\text{SO}_2$ )ガスで表面を覆い、空気との接触を防いでいた。これらは、防燃性には十分な特性を有していたが、作業環境に害を与え、装置を腐食させる原因となっていた。1970年代以降、毒性や腐食性のない六フッ化硫黄( $\text{SF}_6$ )ガスを用いるのが主流となっている。 $\text{SF}_6$ ガスは、マグネシウム溶湯表面に $\text{MgSO}_4$ のフィルムを形成し、過度の酸化を抑制する<sup>1-28)</sup>。 $\text{SF}_6$ ガスにより防燃保護された溶湯表面の例を Fig. 1-17<sup>1-29)</sup>に示す。しかしながら、 $\text{SF}_6$ ガスは、 $\text{CO}_2$ ガスの23900倍もの地球温暖化係数を有するため、その使用は忌避されている。例えば、米国では2010年末までに $\text{SF}_6$ ガスを自主的に使用禁止することを誓約し、EUでは2018年より $\text{SF}_6$ ガスの使用を禁止した。日本においても、マグネシウム業界の自主的な見直しにより $\text{SF}_6$ ガスの使用量を削減している。 $\text{SF}_6$ ガスを代替可能な溶湯保護技術がいくつか開発され、実証されている。例えば、大陽日酸株式会社と米国3M社は、防燃剤ノベック612(Novec612)を主成分としたマグネシウム溶湯用カバーガス「エムジーシールド」を供給している。Table 1-5に、

SF<sub>6</sub>および4種の SF<sub>6</sub> 代替ガスの特性比較を示す。ノベック 612 は、地球温暖化係数が小さく、無害であり、硫黄を含んでいないため腐食性も低く、優れた防燃ガスである<sup>1-30, 1-31)</sup>。



Fig. 1-17 Surface of molten magnesium protected by SF<sub>6</sub> gas<sup>1-29)</sup>.

Table 1-5 Properties of SF<sub>6</sub> gas and SF<sub>6</sub> alternative gases<sup>1-30)</sup>.

| 物質名                    | GWP<br>(-) | 許容濃度 <sup>*1</sup><br>(vol ppm) | LC50 <sup>*2</sup><br>(vol ppm) |
|------------------------|------------|---------------------------------|---------------------------------|
| SF <sub>6</sub>        | 22200      | 1000                            | —                               |
| SO <sub>2</sub>        | —          | 2                               | 2520                            |
| HFC 134a               | 1300       | 1000                            | 350000                          |
| BF <sub>3</sub>        | —          | 0.3                             | 420                             |
| ノベック <sup>TM</sup> 612 | 1          | 150                             | >100000                         |

\*1 TWA-TLV：毎日8時間、毎週40時間の労働時間中、連日繰り返し曝露されても健康上問題がないとされる濃度

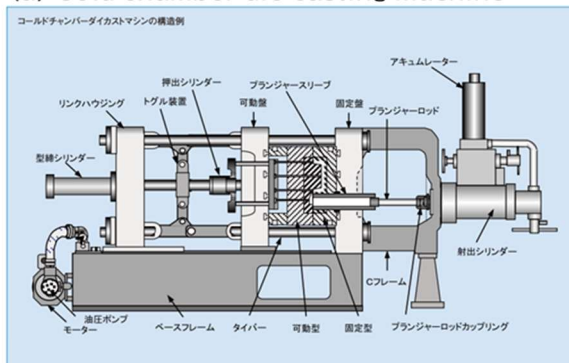
\*2 急性吸入毒性：生物にあるガスを一定時間曝露した時、50%が死亡する濃度 (SO<sub>2</sub>はラット1h曝露、その他ガスはラット4h曝露)

鑄造法は、型の材質や注湯方法により分類される。型の材質による分類では、砂型鑄造法、シェルモールド法、金型鑄造法、石膏鑄造法およびロストワックス法などがある。注湯による分類では、重力鑄造法、低圧鑄造法、ダイカスト法などがある。

鑄造法のなかで最も古くから実施されているものは砂型鑄造法である。砂型鑄造法は、上下2型もしくは複数型を用いて砂型を形成し、製品形状と同じ形の空間を作り、その空間にマグネシウム溶湯を流し込む方法である。製品形状の自由度も高く大型部品の製造も可能であるが、製品は砂型を破壊して取り出すため再利用できず、生産性の低い製造方法である。鑄造には鑄造方案が重要であり、型割り、堰、湯道、押し湯などの位置関係にノウハウが必要とされる。マグネシウム合金は酸化されやすく鑄物内への酸化物混入を低減するため、湯道から堰に行くにつれて断面積を増やす鑄造方案とするのが一般的である<sup>1-15)</sup>。

ダイカスト(Die Casting)とは、溶融金属を精密な金型に圧入することにより、高精度で鋳肌の優れた鋳物をハイサイクルで大量に生産する鋳造方式の一種である。ダイカスト法で使用する金型は製品を取り出せるように少なくとも2型で形成され、一方は固定型、他方は可動型といい、それぞれダイカストマシンの固定盤および可動盤に取り付けられている。鋳造の1サイクルは、まず、可動型が動き、固定型に組み合わされて締め付けられる。次に、溶融金属が金型に射出充填され、凝固、冷却されると可動型が動いて金型が開き、製品が取り出される。その後、金型に離型剤が塗布され次のサイクルに入る。ダイカスト法は、精密な非鉄金属鋳物の生産方法の中で、最も生産性が高く、1つの金型で数万ショットは繰り返し使用することが可能である。ダイカストマシンは、コールドチャンバーおよびホットチャンバーの2方式に分類される。コールドチャンバーダイカストマシンの構造を Fig. 1-18(a)に示す。射出部のチャンバー(スリーブおよびプランジャーチップ)が溶湯中になく、加熱されていないことが特徴で、大型ダイカストの生産が可能で、鋳造圧力を 40~100MPa 程度に高くすることができる。一方、鋳造サイクルタイムはホットチャンバーよりも長い。ホットチャンバーダイカストマシンの構造を Fig. 1-18(b)に示す。射出部のグースネックが溶湯中にあり、主として亜鉛合金、マグネシウム合金の鋳造に使用される。コールドチャンバーに対し、鋳造圧力が低く(10MPa~35MPa)、酸化物や空気の巻き込みが少ない<sup>1-32)</sup>。

(a) Cold chamber die casting machine



(b) Hot chamber die casting machine

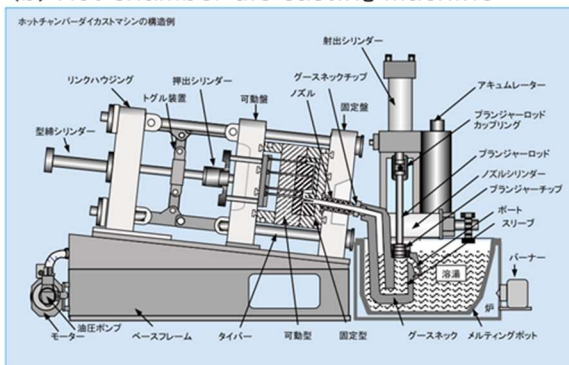


Fig. 1-18 (a) Cold chamber die casting machine and (b) Hot chamber die casting machine<sup>1-32)</sup>.

1972年、Spencer らにより、半熔融金属のスラリーがチクソトロピー現象を発現することが見出された<sup>1-33)</sup>。これは、熔融金属を固液共存状態で攪拌すると、粘性が低下する現象である。1970 年中ごろから、米国ダウケミカル社およびバテル研究所によりマグネシウム合金の射出成形技術が開発された。その後、1992年に日本製鋼所が技術導入し、1994年にチクソモーディング射出成形機のプロト機が完成し、現在に至っている<sup>1-34)</sup>。マグネシウム射出成形機はプラスチック射出成形機の技術を応用しており、基本構造は類似している。しかしながら、両者には次の二つの大きな相違点がある。一つ目は、プラスチックの可塑化温度が200~400℃であるのに対し、マグネシウム合金のシリンダ温度は570℃~630℃である。マグネシウム射出成形機のシリンダおよびスクリーは日本製鋼所独自の鉄系耐熱材料で製造されており、さらなる高温化対応のためシリンダ先端部にはニッケル基耐熱合金で構成される複合構造も検討されている<sup>1-35)</sup>。二つ目は、マグネシウム射出成形機のスクリー射出速度 1.0~5.0m/s であり、プラスチックの射出速度に比べ非常に大きい。数~数十 ms といった極めて短い凝固時間内に、マグネシウム溶湯を金型キャビティ内に充填させるためである。この高速射出は、大容量のアクümüレーターを有する油圧回路と高速電子制御システムにより実現されている。また、高速射出に対応するため、型締装置も高剛性となっている<sup>1-36)</sup>。チクソモーディング射出成形機の外観と構造を、Fig. 1-19<sup>1-34, 1-37)</sup>に示す。

(a) Magnesium injection molding machine appearance



(b) Magnesium injection molding machine mechanism

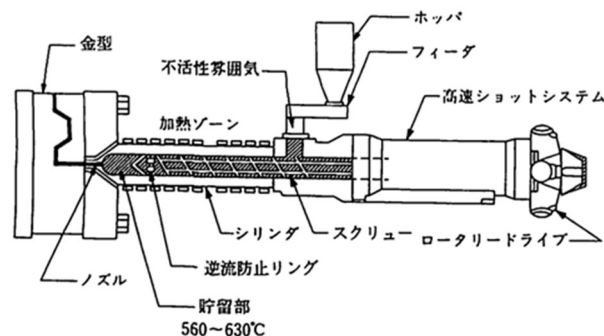


Fig. 1-19 Magnesium injection molding machine (a)appearance<sup>1-34)</sup> and (b)mechanism<sup>1-37)</sup>.



原料のマグネシウムチップはプラスチック射出成形の原料であるペレットと同様に、吸引式のローダーによりホッパー内に自動供給される。さらにホッパーには二軸の容量フィーダーが取り付けられており、チップ供給量が制御される。シリンダ内に供給されたチップは、スクリューの回転により前方に搬送されると同時に、スクリューは一定速度で後方に引かれながら、材料輸送量が厳密に制御される。チップは固体輸送部で急速な加熱を受け軟化し、かさ密度が上昇するとともに部分的な溶融が進行する。次に、圧縮部では半溶融状態でせん断を受け、逆流防止リングを通過して貯留部に移動した後、ノズルを通じて金型内に高速射出される。射出後、ノズル先端にはマグネシウム溶湯が自然冷却され凝固し、凝固プラグ(コールドプラグ)がシャットオフバルブの役目をし、ノズルからのマグネシウム溶湯の漏れを防止する。このコールドプラグは、次の射出時に金型内のプラグキャッチャーに捕獲され、製品への混入を防ぐ<sup>1-37)</sup>。チクソモールディング法による射出成形はダイカスト法と比べて、大量のマグネシウム溶湯を保持する必要がない。また、その構造上、溶融マグネシウムが大気に曝されることがなくSF<sub>6</sub>ガスのような防燃ガスが必要ない。さらに、マグネシウムの溶融部はシリンダ先端の貯留部のみであり、溶融および保持に必要な熱エネルギーも大幅に少ない。このような点から、マグネシウム合金の射出成形は地球環境保全に有効であり、作業環境面でもメリットが多い。一方、原料としてマグネシウム合金チップを用いるので、インゴットをチップに加工する費用がかかり、ダイカスト法に対し原料コストが高価となる。また、製品の大きさは、型締力およびシリンダ容積に依存し、従来、製品の投影面積がA4程度の製品しか製造できなかった(型締力 650 トン(6370kN))。近年、自動車産業からの要望により、大型のチクソモールディング射出成形機も上市されており、2020 年には型締力 1300 トン(12740kN)のマグネシウム射出成形機が販売を開始されている<sup>1-38)</sup>。

マグネシウム鑄造法として、砂型鑄造法、ダイカスト法、チクソモールディング射出成形法について説明した。それぞれの方法について、メリット、デメリットを Table 1-6 に示す。チクソモールディング射出成形法のデメリットとしては、砂型鑄造法やダイカスト法と比較し、マグネシウム合金チップを原料として使うため、原料コストが高価であることが挙げられる。また、成形機の型締力に応じて、製品の最大投影面積が決定され、大型部品の製造が困難である。一方、マグネシウム溶湯が大気に曝されないため防燃ガスが不要で、作業環境も比較的良好である。また、製品の形状自由度が高く、薄肉部品も製造可能である。また、金型と接触している製品表面は、金型により急冷され結晶粒が微細化し、表面肌も良好で耐食性を向上させることもできる。

Table 1-6 Comparison of magnesium casting methods.

|                     | 設備    |       |      |         |     |           |      |
|---------------------|-------|-------|------|---------|-----|-----------|------|
|                     | 設備コスト | 原料コスト | 型コスト | サイクルタイム | 自動化 | 防燃(SF6)ガス | 作業環境 |
| (砂型)鑄造法             | ◎     | ○     | ◎    | ×       | ×   | 使用        | ×    |
| ダイカスト法              | ○     | ○     | △    | ◎       | ○   | 使用        | △    |
| チクソモールディング<br>射出成形法 | △     | ×     | △    | ○       | ○   | 不使用       | ○    |

|                     | 部品設計   |        |          | 製品品質 |     |      |       |     |
|---------------------|--------|--------|----------|------|-----|------|-------|-----|
|                     | 合金の多様性 | 大型部品製造 | 複雑薄肉部品製造 | 鑄造欠陥 | 耐食性 | 寸法精度 | 機械的性質 | 表面肌 |
| (砂型)鑄造法             | ◎      | ◎      | △        | ×    | △   | ×    | ×     | ×   |
| ダイカスト法              | ○      | ○      | ○        | ○    | ○   | △    | △     | ○   |
| チクソモールディング<br>射出成形法 | ×      | △→○    | ◎        | ◎    | ◎   | ○    | ○     | ○   |



### 1.3. マグネシウムへの材料置換

#### 1.3.1. 材料置換における課題

現在、構造部材の多くは、鉄鋼材料で構成されている。鉄鋼材料は、成分調整および熱処理により、幅広いレンジで強度および加工性を制御することができ、原料から製品までの流通の確立および大量生産によりコストも非常に低い。軽金属ではアルミニウム合金が多用されている。アルミニウムの比重は 2.7 程度であり、鉄鋼材料の約 3 分の 1 である。軽さを活かして自動車をはじめとする輸送機器や建築材料や家電など広い分野で利用されている。また、合金化や時効熱処理などにより高強度化することも可能で錆にくく、優れた材料である。ダイカスト法での鋳造や、圧延や押出による加工も容易であり、リサイクルループも確立されている。

鉄鋼材料やアルミニウム合金から、より軽量なマグネシウムへの材料置換は、特性面、流通面およびコスト面など多面にわたり検討が必要となるが、ここでは、剛性の面から材料置換について説明する。例えば、幅 10mm×厚み 10mm×長さ1000mmの片持ち梁において、梁先端に 1kg の重りを吊るした際のたわみ量を自重によるたわみ量を含めて計算した結果は、Table 1-7 のようになる。鉄と同じたわみ量を許容する場合のアルミニウムとマグネシウムの厚みの計算結果も示す。

Table 1-7 Calculated results of deflection of cantilevered beam.

| 図面                                                                                  | 条件          | 材料                     | 鉄      | アルミニウム | マグネシウム |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------|------------------------|--------|--------|--------|
|  | 形状が同じ場合     | ヤング率(GPa)              | 205    | 72     | 45     |
|                                                                                     |             | 密度(g/cm <sup>3</sup> ) | 7.86   | 2.70   | 1.70   |
|                                                                                     |             | 厚み(mm)                 | 10.000 | 10.000 | 10.000 |
|                                                                                     |             | 梁の重量(g)                | 786    | 270    | 170    |
|                                                                                     |             | たわみ量(mm)               | 24.76  | 59.96  | 92.66  |
|                                                                                     | 鉄と同じたわみ量の場合 | 厚み(mm)                 | 10.0   | 13.6   | 15.7   |
|                                                                                     |             | 梁の重量(g)                | 786    | 367    | 267    |

このように、鉄やアルミニウム合金からマグネシウムへの材料置換は、同じ設計のまま材料置換するとたわみ量が増加し、剛性(たわみ)を考慮した設計にすると、軽量大型化(体積の増加)となり、さらに、体積の増加に伴い軽量化効果も薄まってしまう。ヤング率(縦弾性係数)は物性値であり、合金添加や熱処理等での組織制御では大幅な向上は望めない。経済産業省委託事業である新構造材料技術研究組合(ISMA)は、輸送機器の抜本的な軽量化に向けた技術開発のため設立され、強度と延性に加えて強度や剛性を密度で割った比強度と比剛性の相関図を示すとともに、開発目標を示している(Fig. 1-20<sup>1-39</sup>)。本プロジェクト開発目標値はいずれも比強度の向上であり、比剛性については現状維持となっている。すなわち、比剛性の向上はこの上なく困難であることを示

している。一方、Fig. 1-20 は、マグネシウム合金は比剛性が他の金属材料に対して大きいことを示しており、ヤング率は比較的小さいが密度が圧倒的に小さいため、比剛性の観点で優れたポテンシャルを有する材料であるといえる。仮にマグネシウム合金のヤング率を向上させることができれば、CFRPの比剛性を超えることに加え、鉄鋼材料やアルミニウム合金からの材料置換においても、軽量小型化を実現できる可能性を有している。

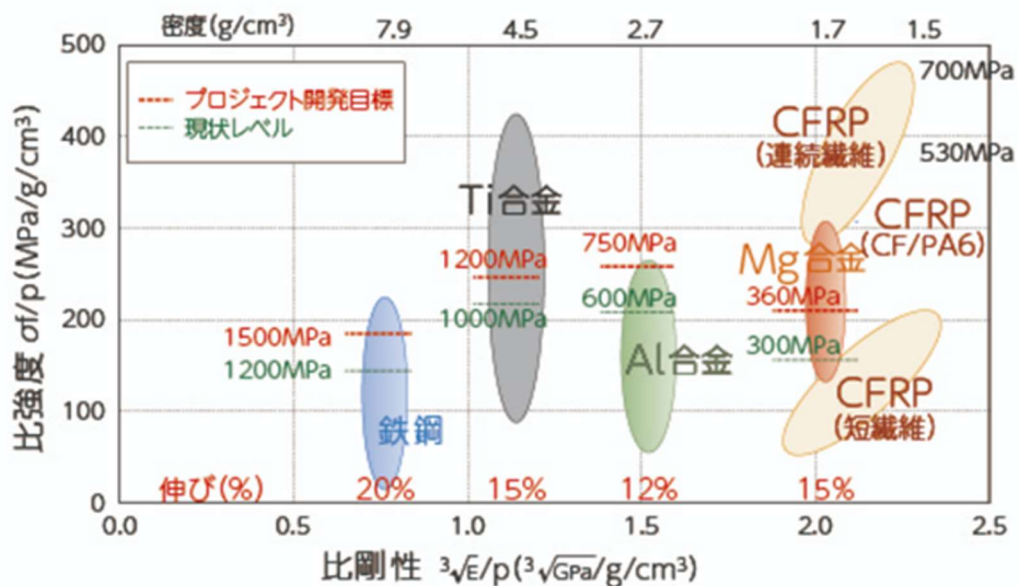


Fig. 1-20 Specific strength and specific stiffness of materials<sup>1-39)</sup>.

### 1.3.2. 従来の複合化方法

マグネシウム合金は、密度が小さく比剛性に優れることを示した。マグネシウム合金のヤング率は約 45GPa でありアルミニウム合金(ADC12)のヤング率約72GPa や鉄鋼材料のヤング率約 205GPa に比べ小さい。またヤング率は物性値であり、合金添加および組織制御では大幅な向上は望めない。唯一、マグネシウム合金においてヤング率を向上させることができるのは複合材料とする方法である。複合材料とはマトリックス(母相)と強化材の組み合わせからなる材料であり、金属が母相の複合材料は、金属基複合材料(MMC, Metal Matrix Composite)と呼ばれている。例えば、セラミックスの繊維や粒子等を分散させることで、機械的性質(強度、ヤング率)や機能的性質(耐摩耗性、熱膨張係数、熱伝導率等)の向上を図るなど、今までに、種々の組み合わせの金属基複合材料が研究開発されている<sup>1-40~43)</sup>。マグネシウム合金マトリックス中に高ヤング率のセラミックス粒子等を分散させることが出来れば、複合則に則ってヤング率が向上する可能性が考えられる。

複合材料製造法の分類を、Table 1-8<sup>1-40)</sup>に示す。固相法は、粉末冶金法のようにマトリックス金属が固相状態で混合する方法である。液相法は、溶湯攪拌法および加圧含浸法のようにマトリックス金属が液相状態で混合する方法である。気相法は、CVD法やPVD法によりマトリックス金属を蒸着積層させ複合材料を製造する方法である。in situ 製造法は、外部からの加熱や冷却などの処理によりマトリックス金属内に強化材を発生させる方法である。ここで、複合材料製造法として代表的な粉末冶金法、溶湯攪拌法および加圧含浸法について、Fig. 1-21 にその特徴を示す。

Table 1-8 Composite material production method<sup>1-40)</sup>.

|             |                                                          |
|-------------|----------------------------------------------------------|
| 固相法         | 粉末冶金法(PM法), メカニカルアロイング法(MA法), 拡散接合法, 表面酸化法(SAP)          |
| 液相法         | 加圧含浸法, 溶湯攪拌法, プレッシャーレス含浸法, コンポキャスト法, スプレーデポジット法, 鑄ぐるみ鑄造法 |
| 気相法         | CVD法, PVD法                                               |
| in-situ 製造法 | 一方向凝固法, 内部酸化(窒化)法                                        |

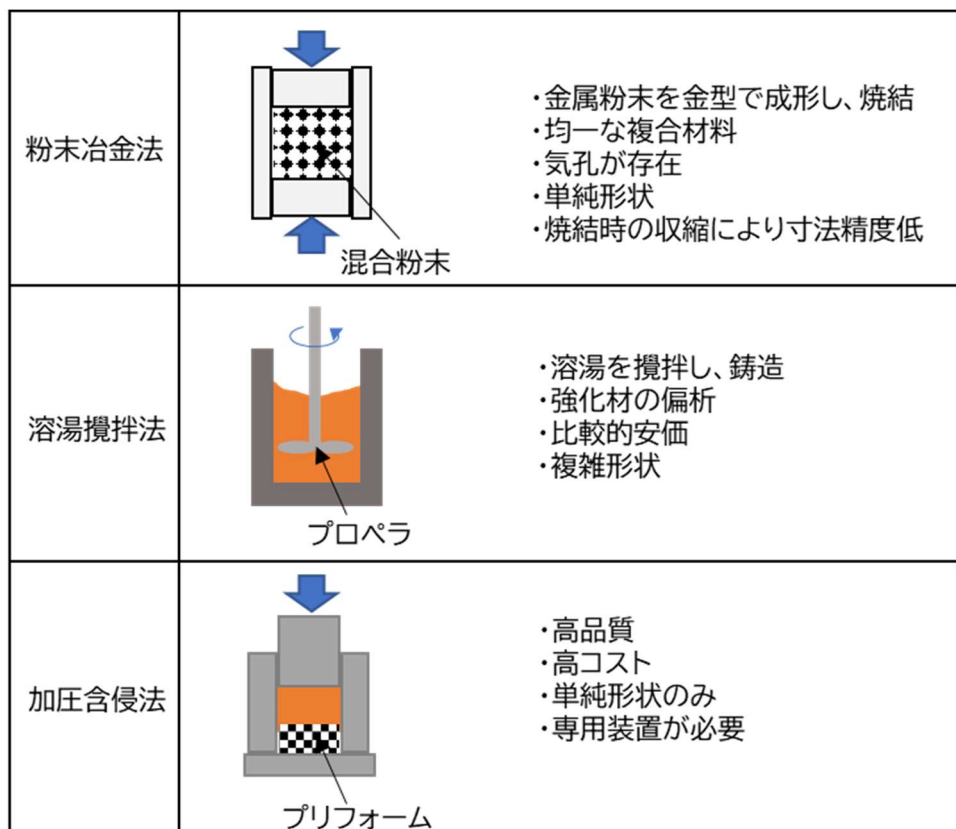


Fig. 1-21 Manufacturing process and characteristics of metal-based composites.

粉末冶金法は、金属を粉末または箔体にして強化材の粒子や繊維と均一に混合し、その後焼結を行って複合材料とする方法である。粉末冶金法の利点は強化材と金属のぬれ性が混合の課題とならず、比較的良い分散を容易に得られることである。しかし、金属粉末や箔体の価格が高価である。また、品質面では気孔が存在するため高品質の製品を製造するには、焼結後、熱間押出、HIP (Hot Isostatic Pressing) 等を実施する必要がある。粉末冶金法によるマグネシウム基複合材料については、B、AlB<sub>2</sub> およびMgB<sub>2</sub>粒子を分散させたホウ化物系粒子分散マグネシウム基複合材料<sup>1-44)</sup>、SiC ウィスカー強化マグネシウム複合材料<sup>1-45)</sup>、Ni-Cu-Zn フェライト粉末を用いた軟磁性を有するマグネシウム基複合材料<sup>1-46, 1-47)</sup>、MA(Mechanical Alloying)法と熱間押出による TiN 粒子分散マグネシウム基複合材料<sup>1-48)</sup>、Si 粉末を混合し焼結時に母相のマグネシウムと反応させることで Mg<sub>2</sub>Si 粒子を分散させたマグネシウム基複合材料<sup>1-49, 1-50)</sup>、Mg<sub>2</sub>Si 粒子そのものを放電プラズマ焼結法により分散させた例<sup>1-51)</sup>が報告されている。

溶湯攪拌法は、溶融金属を攪拌し渦を発生させ、強化材を添加し渦に巻き込ませ、鑄造する方法であり、複合材料の製造方法として最も簡易で、低コストである。しかしながら、溶融金属と強化材におけるぬれ性の影響が大きく、溶融金属と強化材の比重差のため強化材を均一分散させるのが困難である。ぬれ性の改善する方法として、ぬれ性改善物質を添加する方法と、強化材表面に無電解メッキ等のコーティングを施す方法がある<sup>1-40)</sup>。溶湯攪拌法によるマグネシウム基複合材料については、SiC 粒子強化型マグネシウム基複合材料<sup>1-52, 1-53)</sup>、TiC 粒子強化マグネシウム基複合材料<sup>1-54)</sup>、無電解Niメッキを施したカーボンナノファイバーをコンポキャスト法により複合化した例<sup>1-55)</sup>などが報告されている。

加圧含浸法は、金型内に強化材として用いる繊維や粒子で作った多孔質の成形体(プリフォーム)を挿入しておき、その上に溶融金属を注ぎ、パンチで素早く高圧を加えてプリフォーム内へ溶融金属を含浸させ、そのまま高圧下で凝固させることにより複合材料を製造する方法である<sup>1-40)</sup>。加圧含浸法は、ぬれ性の良くない強化材でも複合化が可能であり、加圧下で凝固時間が短いため、強化材との化学反応を抑制することができる。また、高圧下で急冷凝固となるためマトリックスの金属組織が微細となるなどの利点の他、最終形状に近い形状で複合化と製品製造が同時に行われ合理的である<sup>1-56)</sup>。しかしながら、あらかじめプリフォームを製造する必要があり、溶湯鍛造法と同じく大型の鍛造機が必要であり、高コストであることは否めない。加圧含浸法によるマグネシウム基複合材料については、SiC ウィスカー強化マグネシウム複合材料<sup>1-57, 1-58)</sup>、Al<sub>18</sub>B<sub>4</sub>O<sub>33</sub> ウィスカーをスクイズキャスト法で複合化した例<sup>1-59)</sup>、アルミナ短繊維強化AZ91Dマグネシウム合金複合材

料<sup>1-60, 1-61)</sup>、FeCrSi 繊維強化マグネシウム合金基複合材料<sup>1-62)</sup>などが報告されている。

このように、マグネシウム基複合材料は数多くの研究開発がなされており、研究室レベルでは非常に優れた特性を発現している。しかし、実用化されている例は非常に少ない。その理由は、製品コストが高いためである。いかに優れた特性を発現していても、製品コストが見合っていないと実用化には至らない。従来の複合化方法は、製品コスト(強化材コスト、製造コスト)、量産体制、品質およびサイクル技術に課題を有している。また、学術的な面において、複合材料を理解するには、複合化することによるマトリックス合金組織変化の把握、強化材とマトリックス合金の界面組織の把握、材料特性を決定する組織的要因の量と分布の把握が必要であるが、特に、強化材とマグネシウムの化学的反応性や界面特性および材料特性に与える影響についてはよく知られていないのが現状である。

## 1.4. 本研究の方向性

1.1.節では、持続可能な社会を実現するには温室効果ガスの削減が喫緊の課題であり、具体的には化石燃料をエネルギー源として使用する際に発生する CO<sub>2</sub> 削減が必要であることを示した。輸送部門の省エネルギー化のため、車両重量の軽量化は効果が大きく、そのため、実用金属で最も比重の軽いマグネシウムの重要性が増すことを提示した。

1.2.節では、マグネシウムは枯渇する恐れのない資源であることを示した。マグネシウムの精錬については、ピジョン法が主流であるが、環境対応として LCA を考慮した新しい精錬方法も着実に増えていることを示した。また、マグネシウムは結晶構造が稠密六方構造であり塑性変形能が低く、主に鋳造法により製品が製造されていること。様々な鋳造法のなかで、チクソモールディング射出成形法は、防燃ガスが不要で、製品品質に優れていることを明示した

1.3.節では、鉄鋼材料やアルミニウム合金材料からマグネシウム合金への材料置換における課題を示し、特に、ヤング率等の物性値を向上させるには、複合化が唯一の方法であることを示した。これまでも、数多くの複合化方法が検討され、多くのマグネシウム基複合材料が提案されているにも関わらず、実用化されている例は非常に少ないことを説明した。

1.1.節から 1.3.節までを考察すると、社会に貢献すべく、マグネシウムをより発展させるためにはマグネシウム基複合材料と新しい製造方法が必要であるという結論に至った。そこで、本研究では、防燃ガスが不要で製品の形状自由度が高いチクソモールディング射出成形法を活用する新しい複合化方法を提案し、得られたマグネシウム基複合材料について研究することにした。

チクソモールディング射出成形法によるマグネシウム合金の特性向上やマグネシウム基複合材料に関する研究として、いくつか報告されている。赤澤ら<sup>1-63)</sup>は、AZ91D マグネシウム合金チップ表面に 0.48mass%のカーボンブラックを付着させ射出成形品中へのカーボン添加を試み、引張特性の向上を報告している。橋本ら<sup>1-64~69)</sup>は、AZ91D マグネシウム合金チップ表面に 0.1mass%のカーボンナノ粒子を付着させることでマグネシウム合金中へのカーボンの添加を試み、射出成形品の引張特性および疲労特性の向上を報告している。また、Chen ら<sup>1-70, 1-71)</sup>は、AZ91D マグネシウム合金チップ表面に最大 1.2mass%のグラフェン・ナノプレートレット(GNPs)を付着させた原料により、マグネシウム基複合材料を作製し、結晶粒微細化、気孔率低減および流動性向上を確認している。これら赤澤ら、橋本らおよび Chen らの研究は、マグネシウム合金チップへの粉末付着方法として、ミキサーでの乾式混合を採用しており、その添加量は最大で 1.2mass%であった。カーボンや GNPs を添加することで結晶粒微細化効果による強度向上はあるものの、物性値に影響

を与えるような添加量は実現できていない。Rauber ら<sup>1-72)</sup>は、チクソモールディング射出成形法で SiC 粒子分散マグネシウム基複合材料を作製することに成功している。その方法は、溶湯攪拌用によりあらかじめ SiC 粒子が分散したインゴットを作製し(Fig. 1-22)、それを粉砕し小片化したものをチクソモールディング射出成形の原料としている。優れた分散性を有する SiC 粒子分散マグネシウム基複合材料が作製できているが、一旦溶湯攪拌法による複合材料を小片化するプロセスは、過度なコスト上昇を招き現実的ではない。Rogal ら<sup>1-73, 1-74)</sup>は、Fig. 1-23 に示すような特別な成形機を用いて、ホッパー部を Ar・CO<sub>2</sub> 混合ガス雰囲気とし、シリンダの溶融ゾーンに CO<sub>2</sub> ガスを導入し、溶融マグネシウムと CO<sub>2</sub> を反応させナノメートルスケールの MgO 分散させることに成功している。しかしながら本プロセスは特別な成形機が必要なこと、未反応のガスが射出成形品に混入する可能性があることから、現実的ではない。

このように、チクソモールディング射出成形法によるマグネシウム基複合材料の作製は、いくつか報告例があるものの、物性値に影響を与えるような添加量を実現した例は、あらかじめ溶湯攪拌法による複合材料のインゴットを粉砕し、チクソモールディング射出成形の原料として用いた例しかなく、産業的、工業的に応用できる研究事例はない。

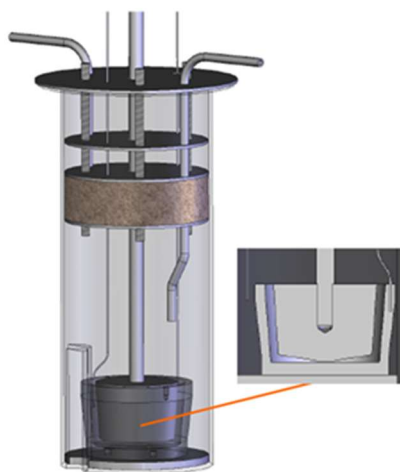


Fig. 1-22 Schematic drawing of the experimental setup used for the fabrication of laboratory samples, designated permanent mold casting<sup>1-72)</sup>.

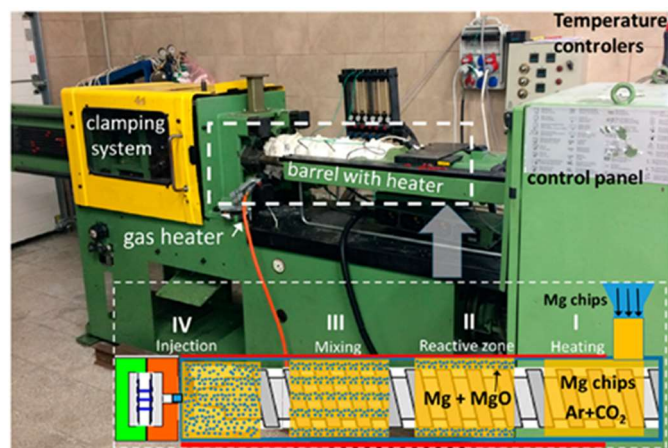


Fig. 1-23 Prototype machine for injection molding of magnesium-based nano-composites<sup>1-73)</sup>.



## 1.5. 本研究の目的

本研究の目的は、チクソモーディング射出成形法を活用する新しい複合化方法を提案し、マグネシウム基複合材料の創製を行うことにある。

マグネシウム基複合材料の製造方法として、以下の方法を考案した。まず、チクソモーディング射出成形法の原料であるマグネシウム合金チップに、バインダーを用いることにより高濃度の強化材粒子を修飾(付着)させ、高濃度強化材粒子修飾マグネシウム合金チップを準備する。この修飾マグネシウム合金チップを原料として、チクソモーディング射出成形を実施する。射出成形品は、マグネシウム合金マトリックス中に強化材粒子が分散したマグネシウム基複合材料となる。この新しい製造方法の最大のメリットは、原料のみに工夫を加えており、チクソモーディング射出成形機や金型は従来のものでそのまま使用でき、コスト上昇は強化材粒子の費用とそれを修飾する工程の費用のみであり、コストミニマムでマグネシウム基複合材料が製造できる点にある。また、複合化できる強化材は、粒径数マイクロメートル程度の粒子に近い形状であることが必須であるが、広範囲の強化材に適用できる汎用性を有している。提案した製造方法を研究し、マグネシウム基複合材料の創製を行う。そして、得られたマグネシウム基複合材料の特性を調査分析し、そのメカニズムを解明する。



## 1.6. 本論文の構成

第1章では、持続可能は社会の実現に向けて、マグネシウム合金の重要性について述べた。マグネシウムについて、主として精錬方法、鑄造方法を説明した。次に、鉄鋼材料やアルミニウム合金からのマグネシウム合金への材料置換における課題を示し、本研究の方向性を提示した。その後、チクソモールディング射出成形法によるマグネシウム合金の特性向上やマグネシウム基複合材料に関する研究の事例と課題について整理し、本研究の目的であるチクソモールディング射出成形法によるマグネシウム基複合材料の創製について、修飾マグネシウム合金チップを用いた新しい製造方法について述べた。

第2章では、マグネシウム合金チップにできるだけ高濃度のカーボン添加を行うため、バインダーを用いてグラファイト粉末を付着させたグラファイト粉末修飾マグネシウム合金チップを原料としてチクソモールディング法による射出成形を行い、グラファイト粒子分散マグネシウム基複合材料の作製を試みた。得られた射出成形品について、組織、機械的性質および熱的性質を調査した結果について述べた。

第3章では、高剛性な第二相粒子を分散させるため、マグネシウム合金チップにシリコン粉末を修飾し、シリコン粉末修飾マグネシウム合金チップを原料にチクソモールディング法による射出成形を行った。シリコン粉末が成形機シリンダ内でマグネシウム溶湯と *in situ* 反応を生じることで、 $Mg_2Si$  粒子が分散したマグネシウム基複合材料が得られた。得られた射出成形品について、組織および機械的性質について調査し、複合則から導いた理論値と比較した結果について述べた。

第4章では、マグネシウム合金チップに  $SiO_2$  粉末を修飾し、 $SiO_2$  粉末修飾マグネシウム合金チップを原料にチクソモールディング法による射出成形を行った。射出成形機シリンダ内でマグネシウム溶湯と  $SiO_2$  粉末が *in situ* 反応を生じることで、 $Mg_2Si$  粒子と  $MgO$  粒子がマトリックス中に分散した  $Mg_2Si+MgO$  分散マグネシウム基複合材料が得られた。得られた射出成形品について、組織および機械的性質について調査し、射出成形品の金属組織形成過程について考察した結果について述べた。

第5章では、 $SiO_2$  添加についてさらに深く考察するため、より微細なナノメートルオーダーのシリカ粒子を添加することを検討した。シリカナノ粒子修飾マグネシウム合金チップを原料にチクソモールディング法による射出成形を行い、得られた射出成形品について組織観察、硬さ測定および引張試験を行い、添加した  $SiO_2$  の粒径の違いによる金属組織への影響について考察した結果について述べた。

第6章では、現在まで多くの研究がなされてきた SiC 分散マグネシウム基複合材料について、SiC 粉末修飾マグネシウム合金チップを原料にチクソモールディング法による射出成形を行い、SiC 粒子分散マグネシウム基複合材料の作製を試みた。得られた射出成形品について、組織および機械的性質について調査した結果について述べた。

第7章では、本研究の総括として得られた結論を述べ、プロセス面の課題と材料面の課題について述べた。

## 参考文献

- 1-1. “持続可能な開発目標(SDGs)と日本の取組”. 外務省国際協力局, 2020,  
[https://www.mofa.go.jp/mofaj/gaiko/oda/sdgs/pdf/SDGs\\_pamphlet.pdf](https://www.mofa.go.jp/mofaj/gaiko/oda/sdgs/pdf/SDGs_pamphlet.pdf),  
(accessed 2023-04-07).
- 1-2. “持続可能な開発のための 2030 アジェンダを採択する国連サミット 安倍総理大臣ステートメント 於:国連本部”. 外務省, 2015,  
<https://www.mofa.go.jp/mofaj/files/000101403.pdf>  
(accessed 2023-04-07).
- 1-3. “SDGs 経営/ESG 投資研究会報告書”. 経済産業省, 2019,  
[https://warp.da.ndl.go.jp/info:ndljp/pid/12546205/www.meti.go.jp/press/2019/06/20190628007/20190628007\\_01.pdf](https://warp.da.ndl.go.jp/info:ndljp/pid/12546205/www.meti.go.jp/press/2019/06/20190628007/20190628007_01.pdf)  
(accessed 2023-04-07).
- 1-4. IPCC, 2021: Summary for Policymakers. In: Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Masson-Delmotte, V., P. Zhai, A. Pirani, S. L. Connors, C. Péan, S. Berger, N. Caud, Y. Chen, L. Goldfarb, M. I. Gomis, M. Huang, K. Leitzell, E. Lonnoy, J. B. R. Matthews, T. K. Maycock, T. Waterfield, O. Yelekçi, R. Yu, and B. Zhou (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, pp. 3–32.
- 1-5. “2020 年度(令和2年度)の温室効果ガス排出量(確報値)について”. 環境省, 2022,  
<https://www.env.go.jp/content/900518858.pdf>  
(accessed 2023-04-07).
- 1-6. “自動車燃費一覧(令和5年3月)、4. 乗用車の燃費・CO<sub>2</sub>排出量”. 国土交通省, 2023,  
<https://www.mlit.go.jp/jidosha/content/001597634.pdf>  
(accessed 2023-04-07).
- 1-7. “Materials Technologies: Goals, Strategies, and Top Accomplishments VEHICLE TECHNOLOGIES PROGRAM”. U.S. Department of Energy, 2010,  
<http://energy.gov/eere/vehicles/downloads/materials-technologies-goals->

- strategies-and-top-accomplishments-brochure  
(accessed 2023-04-07).
- 1-8. 新日鉄住金株式会社: カラー図解 鉄と鉄鋼がわかる本, (日本実業出版社, 東京, 2004)
- 1-9. Anders E. and Ebihara M.: *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46(1982) 2263-2380.
- 1-10. Morgan J.W. and Anders E: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 77(1980) 6973-6977.
- 1-11. F. W. Clarke: *Phil. Soc. Washington Bull.* 11(1889) 131-142.
- 1-12. 矢部孝, 山路達也: マグネシウム文明論, (PHP 研究所, 京都, 2009)
- 1-13. 根本茂: 初歩から学ぶマグネシウム, (工業調査会, 東京, 2002)
- 1-14. “New Crisis in the Automotive Market: Magnesium”. *Energy industry review*, 2022,  
<https://energyindustryreview.com/metals-mining/new-crisis-in-the-automotive-market-magnesium/>  
(accessed 2023-04-07).
- 1-16. “マグネシウム地金価格推移(2020 年～2023 年 2-3 月)”. 日本マグネシウム協会, 2023,  
[http://magnesium.or.jp/\\_wp/wp-content/uploads/2023/03/price2023.2-3.pdf](http://magnesium.or.jp/_wp/wp-content/uploads/2023/03/price2023.2-3.pdf)  
(accessed 2023-04-07).
- 1-17. “国内マグネシウム輸出入推移”. 日本マグネシウム協会, 2023,  
[http://magnesium.or.jp/members/wp-content/uploads/2022/12/year\\_import\\_2022.pdf](http://magnesium.or.jp/members/wp-content/uploads/2022/12/year_import_2022.pdf)  
(accessed 2023-04-07).
- 1-18. “国内マグネシウム需要実績”. 日本マグネシウム協会, 2021,  
<http://magnesium.or.jp/members/wp-content/uploads/2021/01/国内マグネシウム2020年需要実績2021年需要予測.pdf>  
(accessed 2023-04-07).
- 1-19. “マグネシウム需要動向”. 日本マグネシウム協会, 2023,  
<http://magnesium.or.jp/statistical-data/>

(accessed 2023-04-07).

1-20. H. Kageyama, M. Shimazu, S. Kamado and Y. Kojima: J. JILM 48(1998) 217–221.

1-21. A. Granato and K. Lucke: J. Appl. Phys. 27(1956) 583-593.

1-22. K. Harada and K. Ijima: Materia Japan 43(2004) 264-269.

1-23. G. F. Hancock: Metals Technology 11(1984) 290-299.

1-24. S. Ito: J. JILM 59(2009) 371-380.

1-25. “Life Cycle Assessment of Magnesium Components in Vehicle Construction”. International magnesium association IMA, 2021,

<https://www.intlmag.org/resource/resmgr/sustainability/2020-LCA-Study-2021-02-09.pdf>

(accessed 2023-04-07).

1-26. T. Yabe: J. Plasma Fusion Res. 83(2007) 578-582.

1-27. Yuji Wada, Satoshi Fujii, Eiichi Suzuki, Masato M. Maitani, Shuntaro Tsubaki, Satoshi Chonan, Miho Fukui and Naomi Inazu: Scientific Reports 7, 46512; doi: 10.1038/srep46512(2017).

1-28. Yaqin ZHANG, Tetsuichi Motegi, Fumi Tanabe and Daisuke Abe: Materials Science Forum 610-613(2009) 1003-1008.

1-29. “マグネシウム溶湯保護用 SF6 代替ガス”. U.S. Environmental Protection Agency, 2006,

[https://www.epa.gov/sites/default/files/2016-02/documents/magbrochure\\_japanese.pdf](https://www.epa.gov/sites/default/files/2016-02/documents/magbrochure_japanese.pdf)

(accessed 2023-04-07).

1-30. TAIYO NIPPON SANZO Technical Report 23(2004) 92-93.

1-31. TAIYO NIPPON SANZO Technical Report 26(2007) 38.

1-32. “ダイカストって何?”. 日本ダイカスト協会, 1992,

<http://www.diecasting.or.jp/diecast/pdf/all.pdf>

(accessed 2023-04-07).

1-33. D. B. Spencer, R. Mehrabian and M. C. Flemings: Matallurgical

- Transactions 3(1972) 1925-32.
- 1-34. A. Haehara, K. Saito, K. Kari, T. Toyoshima and M. Yeya: Japan Steel Works technical review 66(2015) 34-42.
- 1-35. K. Saito, H. Maehara, A. Tashiro, K. Takasawa, T. Takahashi and S. Tanaka: Japan Steel Works technical review 63(2012) 96-101.
- 1-36. 鎌土重晴, 小原久: マグネシウム合金の先端的基盤技術とその応用, (シーエムシー出版, 東京, 2012).
- 1-37. T. Tsukeda, K. Takeya and K. Saito: imono 67(1995) 936-942.
- 1-38. Japan Steel Works technical review 71(2020) 124-125.
- 1-39. “材料の比強度と比剛性”. 新構造材料技術研究組合 ISMA, <https://isma.jp/works/> (accessed 2023-04-07).
- 1-40. 西田義則: 金属基複合材料入門, (コロナ社, 東京, 2001).
- 1-41. F. Fukunaga: J. Soc. Mat. Sci., Japan 43(1994) 373-381.
- 1-42. M. Fujine and M. Yamashita: J. JILM 49(1999) 564-568.
- 1-43. S. Ochiai and K. Osamura: J. JILM 38(1988) 685-696.
- 1-44. K. Nishiyama, T. Ogawa, K. Takagi, M. Omori and S. Umekawa: J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy 41(1994) 156-161.
- 1-45. Seungkyun Ryu, J. Kaneko and M. Sugamata: J. Japan Inst. Met. Mater. 61(1997) 1160-1157.
- 1-46. S. Aoki and M. Kubota: J. JILM 60(2010) 654-659.
- 1-47. S. Aoki and M. Kubota: J. JILM 61(2011) 389-395.
- 1-48. Jianlong Yu, H. Takagi, T. Fujita and A. Momozawa: J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy 59(2012) 598-604.
- 1-49. K. Kondoh, H. Ogimuma, E. Yuasa and T. Aizawa: Mater. Trans. 42(2001) 1293-1300
- 1-50. K. Kondoh, H. Ogimuma, R. Tuzuki and T. Aizawa: Materials Transactions 44(2003) 611-618.
- 1-51. H. Ogimuma, K Kondoh, M. Sumida and E. Yuasa: J. Jpn. Soc. Powder

- Metallurgy 52(2005) 282–286.
- 1-52. Suk-son Lim and T. Choh: J. Japan Inst. Met. Mater. 56(1992) 210–217.
- 1-53. Suk-son Lim and T. Choh: J. Japan Inst. Met. Mater. 56(1992) 1101–1107.
- 1-54. Suk-son Lim and T. Choh: J. JILM 42(1992) 772-778.
- 1-55. 佐々木 元, 姚 友強, 杉尾 健次郎, 崔 龍範, 松木 一弘: 日本金属学会 2017 年度年次大会講演論文集 17
- 1-56. Y. Nishida: Materia Japan 36(1997) 40-46.
- 1-57. Jun Su Kim, M. Sugamata and J. Kaneko: J. Japan Inst. Met. Mater. 55(1991) 521-528.
- 1-58. Mingyi Zheng, Kun Wu, Congkai Yao, Tatsuo Sato, Hiroyasu Tezuka, Akihiko Kamio and D. X. Li: Materials Letters 41(1999) 57-62.
- 1-59. G. Sasaki, Li Jun Yao, M. Yoshida, Jin Pan and H. Fukunaga: J. Japan Inst. Met. Mater. 63(1999) 577-580.
- 1-60. M. Nakagawa, T. Wada, S. Kamado and Y. Kojima: J. JILM 45(1995) 21-26.
- 1-61. 實田 利治, 米田 博幸, 浅野 和典: 日本鑄造工学会第 132 回全国講演大会講演概要集 63.
- 1-62. 魚住久雄, 小林健太, 増田千利, 吉田誠, 佐々木元, 白石透: 日本鑄造工学会第 150 回全国講演大会講演概要集 119.
- 1-63. S. Akazawa, T. Fukuta, K. Obunai, K. Ozaki and K. Murakami: J. JILM 65 (2015) 113–117.
- 1-64. Y. Hashimoto, M. Hino, Y. Mitooka, K. Murakami and T. Kanadani: J. JILM 65 (2015) 118–122.
- 1-65. Y. Hashimoto, M. Hino, Y. Mitooka, K. Murakami and T. Kanadani: Mater. Trans. 57 (2016) 183–187.
- 1-66. Y. Hashimoto, T. Kanaoto, M. Hino, K. Saito, K. Murakami and T. Kanadani: J. JILM 66 (2016) 538–542.
- 1-67. Y. Hashimoto, M. Hino, T. Yanagiya, T. Yamaguchi, Y. Mitooka and T. Kanadani: Mater. Trans. 61 (2020) 2156–2161.

- 1-68. Y. Hashimoto, M. Hino, T. Yanagiya, T. Yamaguchi, Y. Mitooka and T. Kanadani: *J. Japan Inst. Met. Mater.* 84 (2020) 109–114.
- 1-69. Y. Kawamura and Y. Chino: *Advances in the Development of Cutting Edge Technology of Magnesium Alloys and Their Applications*, (CMC Publishing Co., Ltd., Tokyo, 2020).
- 1-70. L. Chen, Y. Zhao, H. Hou, T. Zhang, J. Liang, M. Li and J. Li: *J. Alloy. Compd.* 778 (2019) 359–374.
- 1-71. L. Chen, Y. Zhao, M. Li, L. Li, L. Hou and H. Hou: *Mater. Sci. Eng. A* 804 (2021) 140793.
- 1-72. C. Raubera, A. Lohmüllera, S. Opelb and R.F. Singer: *Mater. Sci. Eng. A* 528 (2011) 6313–6323.
- 1-73. Lukasz Rogal and Lidia Litynska-Dobrzynska: *Materials Science and Technology* 35(2019) 349–360.
- 1-74. Łukasz Rogal, Piotr Bobrowski, Katarzyna Stan-Głowińska, Maciej Szlezynger and Lidia Lityńska-Dobrzyńska: *Materials Transactions* 60(2019) 704–707.



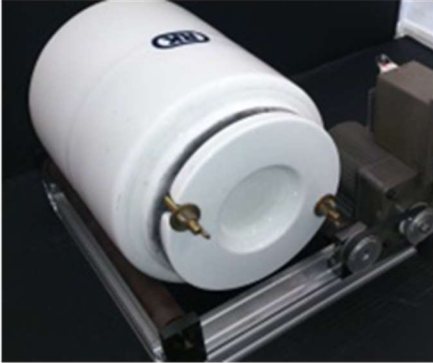
## 2. グラファイト粒子分散マグネシウム基複合材料

### 2.1. 緒言

マグネシウム基複合材料の新しい製造方法として、チクソモールディング射出成形法の原料であるマグネシウム合金チップに、バインダーを用いることにより高濃度の強化材粉末を修飾(付着)させ、高濃度強化材粉末修飾マグネシウム合金チップを準備し、それを原料として、チクソモールディング射出成形を行う方法を考案した。この新しい製造方法を研究するにあたっては、赤澤ら<sup>2-1)</sup>の AZ91D マグネシウム合金チップ表面に 0.48mass%のカーボンブラックを付着させ射出成形品へのカーボン添加を試みた例や、橋本ら<sup>2-2~7)</sup>の AZ91D マグネシウム合金チップ表面に 0.1mass%のカーボンナノ粒子を付着させることで射出成形品へのカーボンの添加を試みた例を参考とした。赤澤らや橋本らが採用しているボールミル(Fig. 2-1(a))や V 型混合機(Fig. 2-1(b)<sup>2-8)</sup>)での乾式混合では僅かな粉末しか付着しない。そこで、より高濃度の強化材粉末を積極的にマグネシウム合金チップに付着させることができれば、複合化が可能ではないかという着想に基づいている(Fig. 2-2)。そこで、本アイデアを具現化すべく、赤澤らのカーボンブラック、橋本らのカーボンナノ粒子と同種であるカーボン添加を例として、最初の検討を実施した。

本章では、マグネシウム合金チップにできるだけ高濃度のカーボン添加を行うため、バインダーを用いてグラファイト粉末を付着させたグラファイト粉末修飾マグネシウム合金チップを原料としてチクソモールディング法による成形を行い、グラファイト粒子分散マグネシウム基複合材料の作製を試みた。得られた射出成形品について金属組織、機械的性質、熱的性質および振動減衰性を調査した。高濃度のグラファイトをマグネシウム合金と複合化した場合、ヤング率や熱的性質は複合則に従って変化する可能性がある。そこで、ヤング率、熱伝導率および線膨張係数の変化についても複合則と併せて議論した。

(a) ball mill



(b) V type mixer<sup>2-8)</sup>

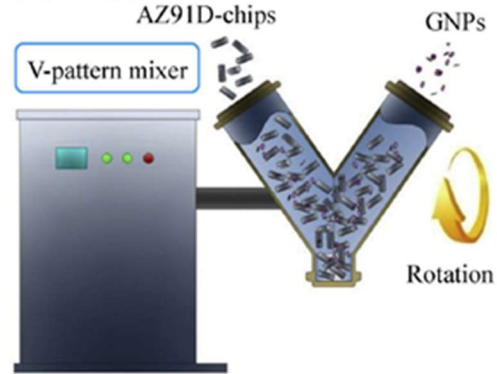
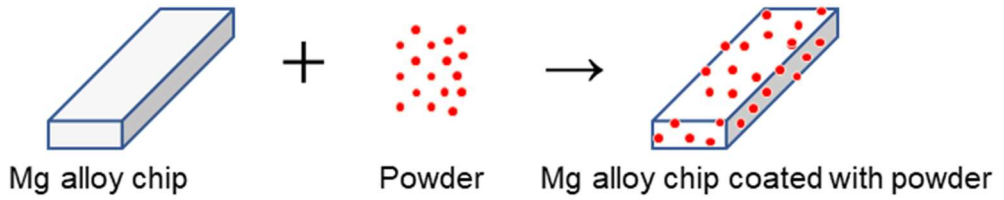


Fig. 2-1 Dry mixing processes.

(a) Conventional technology



(b) Technology based on new ideas

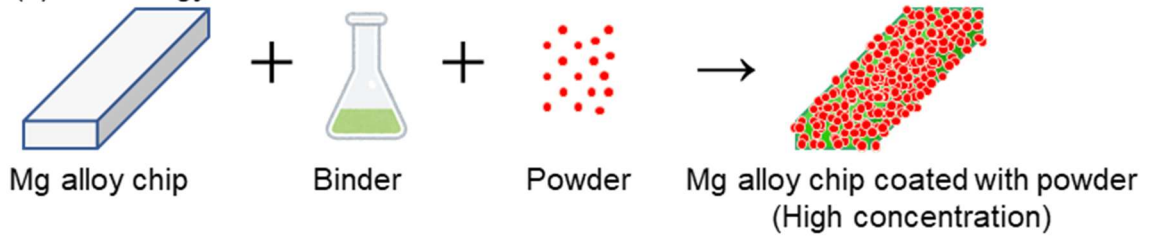


Fig. 2-2 Schematic illustration of new idea.

## 2.2. 実験方法

### 2.2.1. 供試材

#### 2.2.1.1. マグネシウム合金チップ

実験に供した AZ91D マグネシウム合金チップ(日本マテリアル(株)製)は、おおよその寸法が 4.0mm×1.0mm×0.5mm でチクソモールディング射出成形用原料として市販されているものである。マグネシウム合金チップの外観を Fig. 2-3 に示すとともに、化学成分を Table 2-1 に示す。マグネシウム合金チップは、インゴットから切削により製造されており、ある程度寸法は一定であるが、その表面はむしり取られたような破断面状の表面となっている。ここで、AZ91D マグネシウム合金は、Mg-Al-Zn 系合金であり、Al を約 9mass%と Zn を約 1mass%含有する。日本産業規格(JIS H 5303:2020, マグネシウム合金ダイカスト)では、MDC-AZ91D と表記され、もっとも汎用的に使用されているマグネシウム合金であり、機械的性質、耐腐食性、鋳造性、可鍛性等のバランスに優れている。AZ91D マグネシウム合金の物性値を代表的なアルミニウム合金、鉄鋼およびプラスチックと比較した表を Table 2-2 に示す。比重は 1.81g/cm<sup>3</sup> であり、固相線温度は 470°C、液相線温度は 595°Cである<sup>2-9)</sup>。

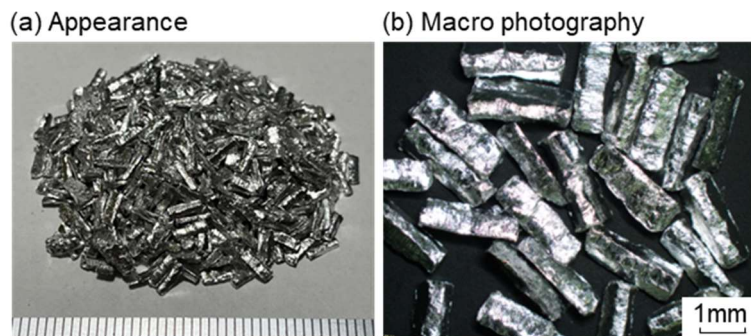


Fig. 2-3 Mg alloy chips.

Table 2-1 Chemical composition of the AZ91D Mg alloy (mass%).

| Al  | Zn   | Mn   | Si   | Fe    | Cu    | Ni    | Mg   |
|-----|------|------|------|-------|-------|-------|------|
| 9.1 | 0.84 | 0.25 | 0.05 | 0.002 | 0.010 | 0.001 | bal. |

Table 2-2 Properties of materials.

| Material  |              | Density (g/cm <sup>3</sup> ) | Melting Point (°C) | Thermal conductivity (W/mK) | Tensile strength (MPa) | Proof stress (MPa) | Elongation (%) | Young's modulus (GPa) |
|-----------|--------------|------------------------------|--------------------|-----------------------------|------------------------|--------------------|----------------|-----------------------|
| Magnesium | AZ91D        | 1.81                         | 598                | 54                          | 299                    | 180                | 10             | 45                    |
| Aluminium | ADC12        | 2.70                         | 595                | 100                         | 315                    | 160                | 3.0            | 71                    |
| Steel     | Carbon steel | 6.86                         | 1520               | 42                          | 517                    | 400                | 22             | 200                   |
| Plastic   | ABS          | 1.03                         | 90(Tg)             | 0.9                         | 96                     | -                  | 60             | 2.1                   |
|           | PC           | 1.23                         | 160(Tg)            | 0.2                         | 118                    | -                  | 2.7            | 6.7                   |

### 2.2.1.2. バインダー

使用したバインダーは、パラフィンワックス(Paraffin Wax-115, 日本精蠟(株))である。パラフィンワックスは日本産業規格(JIS K 2235:1991)では、減圧蒸留留出油から分離精製した常温において固体のワックスと定義されている。今回用いたパラフィンワックスは、融点 48℃、引火点 214℃のものである。

### 2.2.1.3. カーボン粉末

添加するカーボンとして、グラファイト粉末(>98%, 鱗片状黒鉛, 平均粒径約 15 $\mu$ m, 富士フィルム和光純薬(株))を用いた。グラファイト粉末の SEM 写真を、Fig. 2-4 に示す。

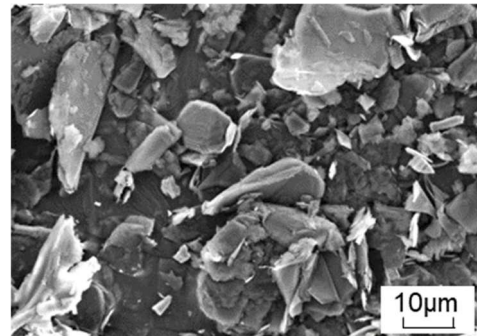


Fig. 2-4 SEM images of a graphite powder.

### 2.2.2. 修飾マグネシウム合金チップ製造方法

マグネシウム合金チップ表面へのグラファイト粉末修飾は、Fig. 2-5 に示す次の手順で行った。

- (i) 容器中で加温しながら、パラフィンワックスを溶媒であるイソプロピルアルコールに溶解する。
- (ii) ステンレス鋼製容器中でマグネシウム合金チップ、グラファイト粉末およびイソプロピルアルコールに溶解したパラフィンワックスを混合する。
- (iii) 随時振盪を加えつつ加熱し、溶媒を揮発させながら、徐々にマグネシウム合金チップ表面にグラファイト粉末を修飾する。加熱および振盪は溶媒がすべて蒸発するまで継続する。
- (iv) グラファイト粉末修飾マグネシウム合金チップを、大気雰囲気下 673K で 2h 加熱することによりパラフィンワックスを脱脂する。

得られた脱脂後のグラファイト粉末修飾マグネシウム合金チップについて、グラファイト粉末の修飾量(付着量)を測定した。修飾量とは、マグネシウム合金チップの重量に対するグラファイト粉末(修飾粉末)の重量比のことである。修飾量の測定は、数 g の修飾マグネシウム合金チップをアセトン中で超音波洗浄を行うことで修飾粉末を脱離させ、その前後の質量測定により算出した。測定の結果、グラファイト粉末修飾量は 6.9mass%であった。これを未修飾のマグネシウム合金チップと混合し、グラファイト濃度を低下させることで、原料全体のグラファイト含有量が 0.5mass%、1.2mass%、2.4mass%および 6.9mass%のチクソモーディング射出成形用原料を作製した。

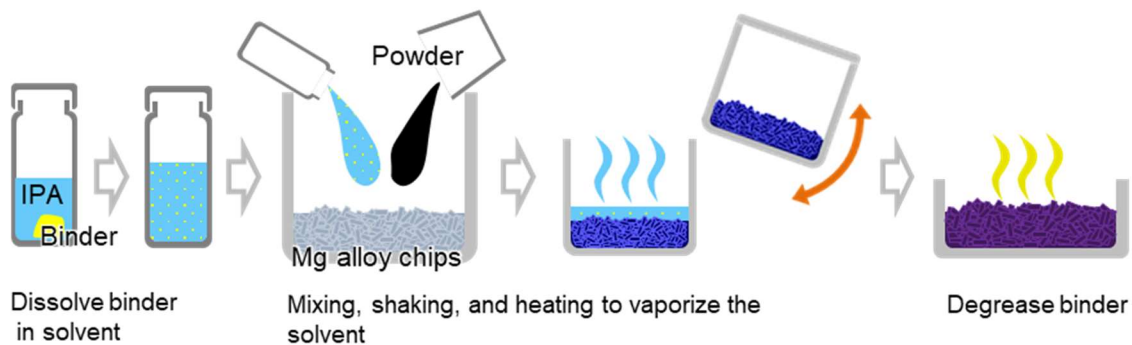


Fig. 2-5 Coating process for Mg alloy chips.

### 2.2.3. 射出成形

チクソモールディング射出成形には、マグネシウム射出成形機(JLM75MG, (株)日本製鋼所)を使用した。マグネシウム射出成形機の外観を Fig. 2-6 に示すとともに、射出部および型締部の仕様を Table 2-3 に示す。



Fig. 2-6 Magnesium injection molding machine (JLM75-MG).

Table 2-3 Specification of magnesium injection molding machine.

|                                                 |                      |
|-------------------------------------------------|----------------------|
| Screw diameter (mm)                             | 32                   |
| Injection pressure (MPa)                        | 102                  |
| Theoretical injection volume (mm <sup>3</sup> ) | 97×10 <sup>3</sup>   |
| Injection rate (mm <sup>3</sup> /sec)           | 2240×10 <sup>3</sup> |
| Mold clamping force (kN)                        | 735                  |
| Mold opening stroke (mm)                        | 300                  |
| Mold height (mm)                                | 180 - 350            |
| Ejector stroke (mm)                             | 80                   |

射出成形品の投影面積は、射出成形機の最大射出圧力と型締力で決定され、本装置の最大投影面積は 7205mm<sup>2</sup> である。射出成形する際の成形条件は、代表的なものとしてノズル温度、バレル温度、射出速度および金型温度等があげられる。特にノズル温度は、気温等の様々な影響を受けやすく適時調整される。成形にあたっては、成形機の暖機運転が完了した後、AZ91D マグネシウム合金チップを成形し、圧力波形と射出成形品の質量が安定したことを確認してから、粉末修飾マグネシウム合金チップの成形を行った。なお、修飾粉末種により液相線が変化するものもある。その場合、計算状態図を参考に、シリンダ温度は液相線温度 + (0~20)K の温度範囲に設定し、射出成形品の固相率が 5%以下となるように成形を行った。しかしながら、実際の成形においては、液相線温度以外にも固相線温度や粘性等、気温や湿度も成形条件に影響する。本研究のようなシ

リンド内での複合化は、強化材粉末の特性等も強く成形条件に影響する。そこで、修飾マグネシウム合金チップの成形を行うに当たっては、圧力波形を参考に、成形が安定するまでは、ノズル温度およびバレル温度を調整しながら実施した。

AZ91D マグネシウム合金チップおよび 6.9mass%グラファイト粉末修飾マグネシウム合金チップの成形温度条件について、Table 2-4 に示す。グラファイト粉末を添加することで、AZ91D マグネシウム合金チップの成形温度条件より、最適バレル温度は 10~20℃低下した。

Table 2-4 Injection molding conditions(°C).

|                  | Movable side mold | Fixed side mold | NH  | H6  | H5  | H4  | H3  | H2  | H1  |
|------------------|-------------------|-----------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 6.9mass%graphite | 210               | 210             | 495 | 600 | 610 | 610 | 610 | 550 | 470 |
| AZ91D            | 210               | 210             | 495 | 620 | 630 | 620 | 620 | 560 | 470 |

射出成形品の形状について、Fig. 2-7 に示す。板厚 2.5mm の平板を成形した。射出成形品の投影面積は用いたマグネシウム射出成形機の最大投影面積の約 70%とした。マグネシウム溶湯はノズル、ゲートを通り、製品部に充填される。

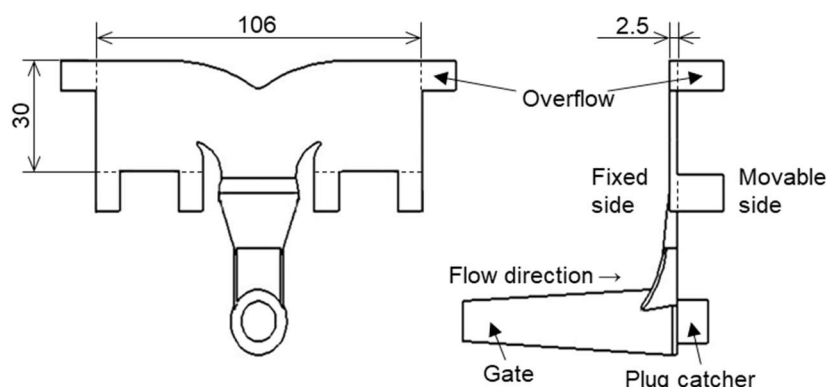


Fig. 2-7 Schematic drawing of the injection molded product.

## 2.2.4. 射出成形品の評価方法

### 2.2.4.1. 金属組織観察

射出成形品の中心部に相当する位置(Fig. 2-8)から小片を切り出し、フェノール樹脂に埋め込み、#1200 までの耐水研磨紙および粒径 6、3および 1 $\mu$ m のダイヤモンドペーストにより観察面を研磨し、組織観察用試料を準備した。組織観察には、光学顕微鏡(GX-53, オリンパス(株))、エネルギー分散型 X 線分析装置を付随した走査型電子顕微鏡(SEM-EDS:SEM, S-3400N, (株)日立ハイテク, EDS, EMAX, (株)堀場製作所)およびエネルギー分散型 X 線分析装置およ



び電子線後方散乱回折分析装置を付随した走査型電子顕微鏡 (FE-SEM, Ultra55, Carl Zeiss, EBSD, CHANNEL5, OXFORD/HKL) を用いた。光学顕微鏡観察を行った視野に対しては、画像解析ソフト (Stream, オリンパス (株)) を用いて気孔率の解析を行った。射出成形品の SEM 分析を行った一部の視野に対しては、EDS により元素マップおよび EBSD により逆極点図マップを取得した。また、修飾マグネシウム合金チップに対しても SEM 観察を実施した。

一部の試料については、走査型透過電子顕微鏡 (STEM, Talos F200X S/TEM, Thermo Fisher Scientific) による STEM-EDS 分析を行った。STEM 分析用の薄片試料は集束イオンビーム装置 (FIB, DB235, FEI) を用いて組織観察用試料より切り出し、研磨を行った。観察は、加速電圧 200kV で行い、高角散乱環状暗視野像 (HAADF-STEM)、明視野像 (BF-STEM) および元素マップを採取した。

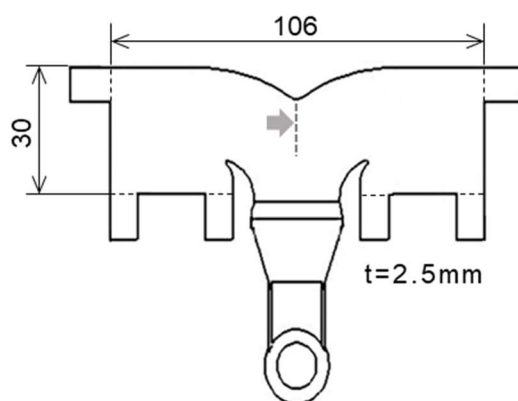


Fig. 2-8 Schematic drawing of the injection molded product. Gray dashed line and gray arrow represent polished surface for microscopic observation.

#### 2.2.4.2. X線回折 (XRD) 測定

射出成形品中に含まれる相の同定は、X線回折 (XRD) により行った。射出成形品の表面から 1mm 程度研磨し、研磨面について X 線回折装置 (X'Pert-MRD, Philips) を用いて、Cu 管球 (CuK $\alpha$  線, 波長 1.54056 Å)、管電流 60 mA、管電圧 40 kV、回折速度 0.01°/s および回折角度  $2\theta = 20 \sim 80^\circ$  で XRD パターンを取得した。

#### 2.2.4.3. ビッカース硬さ測定

ビッカース硬さは、光学顕微鏡観察用試料の成形品板厚中心部相当の位置にて測定した。測定は、ビッカース硬さ試験機 (FLV-50ARS-F, (株)フューチャアテック) を用いて荷重 49N、荷重保持時間 10s の条件により行った。各試料で 5 点の測定を行い、平均値を測定値とした。

#### 2.2.4.4. 引張試験

引張試験は、Fig. 2-9 中の網掛けで示す部分より切り出した引張試験片(JIS Z 2201, 14B号試験片)に対して実施した。試験片の平行部にひずみゲージ(KFEL-5-120-C1, (株)共和電業)を貼付け、精密万能試験機(AG-50kNX, (株)島津製作所)を用い、引張速度 0.008mm/s で引張試験を行った。試験で得られた応力-ひずみ曲線より、0.2%耐力、引張強度、伸びおよびヤング率を求めた。

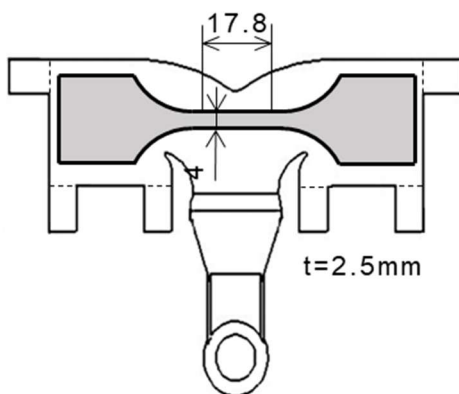


Fig. 2-9 Schematic drawing of the injection molded product and tensile specimen.

#### 2.2.4.5. 熱的性質測定

熱伝導率の測定は、Fig. 2-10 中の網掛けで示す部分より切り出した試験片に対してレーザーフラッシュ法(LFA457, NETZSCH)により行った。また線熱膨張係数の測定は、材料熱物性測定装置(Thermo Plus II, (株)リガク)を用い、323~373K 間で行った。

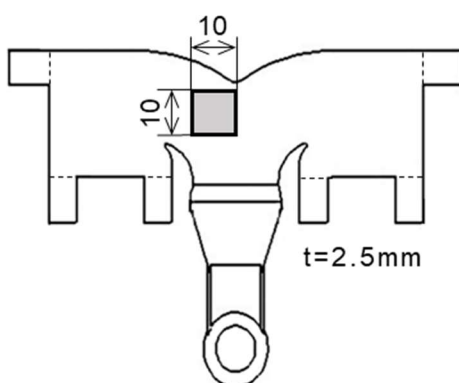


Fig. 2-10 Schematic drawing of the injection molded product and specimen for thermal properties.



## 2.2.4.6. 振動減衰性試験

振動減衰性試験は、Fig. 2-11 中の網掛けで示す部分より切り出した試験片に対して片端固定打撃法で実施した。端から 15mm の位置に歪みゲージを取り付け、10mm でクランプした(Fig. 2-12)。反対側の端部にハンマーによる打撃を加え、サンプリング周波数 10kHz で波形を記録した。振動波形のいくつかの時間とピーク値を測定し、指数近似曲線を得た。指数値から対数減衰を算出した。

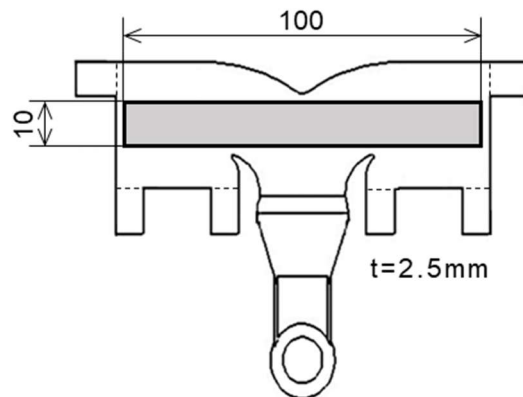


Fig. 2-11. Schematic drawing of the injection molded product and specimen for vibration damping ratio.

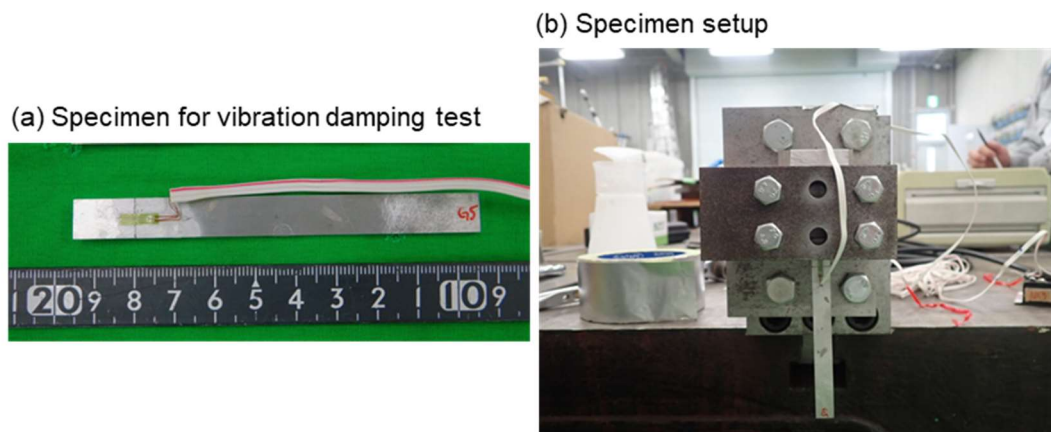


Fig. 2-12. Vibration damping test.

## 2.3. 検討結果および考察

### 2.3.1. グラファイト粉末修飾マグネシウム合金チップ

Fig. 2-13 に本研究で作製した 6.9mass% グラファイト粉末修飾マグネシウム合金チップの外観および SEM 観察結果を示す。なお、観察は反射電子組成像で行った。マクロ的には、マグネシウム合金チップのほぼ全面にグラファイト粉末が付着していることを確認した(Fig. 2-13(a))。ミクロ的には、マグネシウム合金チップに付着しているほぼすべてのグラファイト粉末は、凝集し数十  $\mu\text{m}$  の繭玉状凝集体として観察された(Fig. 2-13(b))。

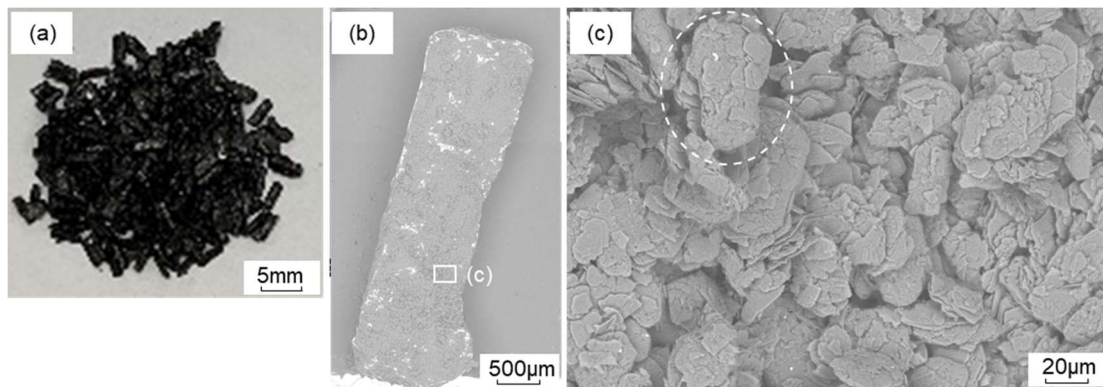


Fig. 2-13 (a) Appearance, (b) Macroscopic and (c) microscopic backscattered electron images of a graphite powder coated magnesium chip. Dashed circle indicates representative aggregate of graphite particles.

### 2.3.2. 射出成形品の金属組織に及ぼすグラファイト添加の影響

Fig.2-14 に、AD91D マグネシウム合金(グラファイト無添加)、グラファイト添加量 0.5mass%、1.2mass%、2.4mass% および 6.9mass% における成形品断面の光学顕微鏡写真を示す。また、6.9mass% グラファイト添加成形品の SEM-EDS 分析結果および X 線回折結果を、それぞれ Fig.2-15 および Fig.2-16 に示す。

AZ91D マグネシウム合金成形品の断面組織(Fig. 2-14(a))などにみられる微細な黒点は凝固収縮に起因する鑄巣と考えられる。本実験では、グラファイト添加の有無、添加量の多寡にかかわらず、すべての射出成形品において同程度の大きさと同程度の頻度の鑄巣が観察された。そこで、射出成形品の気孔率を画像解析により概算した結果、0.5~1.7%程度と小さいことが分かった。2%程度の気孔率では、ヤング率や熱伝導率への影響がきわめて小さいことが報告されている<sup>2-10~12)</sup>。したがって、本研究においてもヤング率や熱伝導率に及ぼす鑄巣の影響は小さいと推測される。

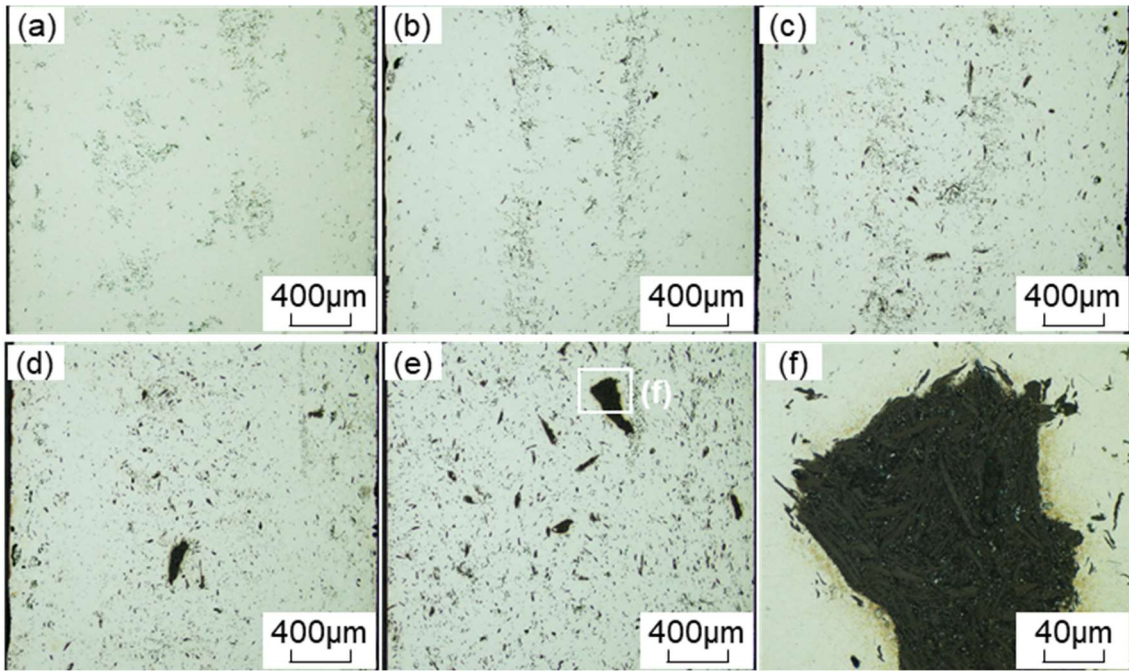


Fig. 2-14 Optical micrographs of (a) AZ91D, and the Mg alloy with (b) 0.5%, (c) 1.2%, (d) 2.4%, and (e) 6.9mass%graphite. (f) Magnified micrograph of a coarse black microstructure from (e).

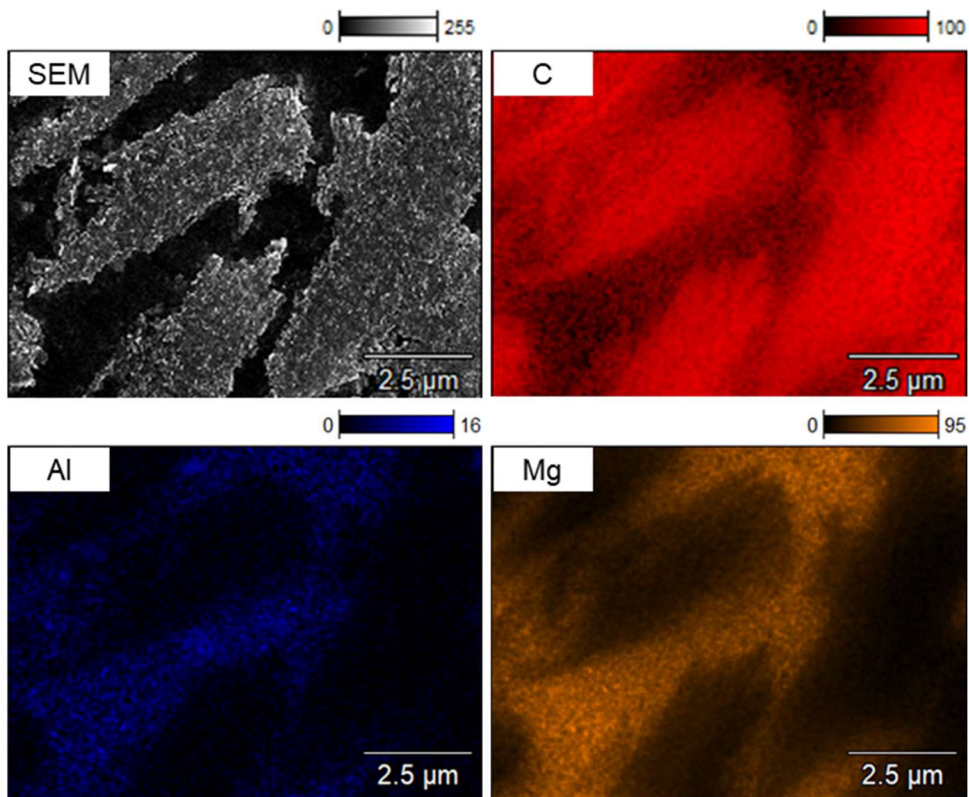


Fig. 2-15 SEM-EDS analysis on needle-like structures in the Mg alloy with 6.9mass%graphite.

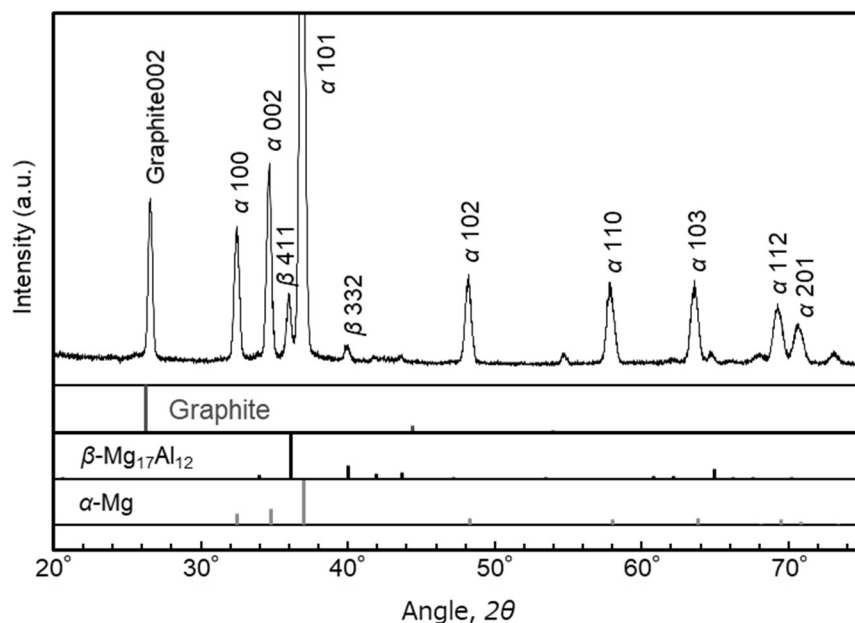


Fig. 2-16 XRD pattern of the Mg alloy with 6.9mass%graphite.

グラファイト添加量の増加に伴い、鑄巣とは異なる長さ数十  $\mu\text{m}$  の針状の黒色組織が観察された。針状黒色組織は 0.5mass%グラファイト添加成形品には非常に少ないが、1.2mass%以上の添加量になると、明瞭に存在していた。また、2.4mass%以上のグラファイト添加量では、長さ数百  $\mu\text{m}$  の粗大な黒色組織が観察された。6.9mass%グラファイト添加成形品の粗大な黒色組織を拡大した顕微鏡写真を Fig. 2-14(f)に示す。マクロ写真で観察された粗大黒色組織は、長さ数十  $\mu\text{m}$  の針状組織が凝集したものであった。6.9mass%グラファイト添加成形品の SEM-EDS 分析結果より、針状黒色組織にはカーボンの濃化が認められ(Fig. 2-15)、さらに、射出成形品の XRD パターン中には、AZ91D マグネシウム合金の射出成形品で通常観察される  $\alpha$ -Mg 相および  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 相とともに、グラファイトの明確な回折ピークが確認された(Fig. 2-16)。したがって、Fig. 2-14 および Fig. 2-15 で確認される針状黒色組織はグラファイトであると同定できた。これら針状グラファイトは、グラファイト粉末修飾マグネシウム合金チップの表面観察で確認されたグラファイト粉末の繭玉状凝集体断面と推察される。赤澤ら<sup>2-1)</sup>のカーボンブラックの添加例や、橋本ら<sup>2-2~7)</sup>のカーボンナノ粒子の添加例では、射出成形体組織中にアルミニウム炭化物が形成されていることが確認されている。本実験では、SEM-EDS 分析および XRD 測定で、6.9mass%グラファイト添加成形品にアルミニウム炭化物の存在は認められなかった。これは、ナノメートルオーダー粒子とマイクロメートルオーダー粉末の大きさの違いにより、本研究で添加したグラファイト粉末の大部分は、マグネシウム合金成分と反応せずにグラファイト粒子として残存したと考えられる。



Fig. 2-17(a)および(b)に、6.9mass%グラファイト添加成形品の STEM-EDS 分析結果を示す。Fig. 2-17(b)は、Fig. 2-17(a)のグラファイト粒子と $\alpha$ -Mg 相との界面を拡大したものである。グラファイト粒子とマトリックス( $\alpha$ -Mg 相および  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 相)の間に顕著な空隙は確認できず、良好な界面を形成していた。一部のグラファイト粒子とマトリックス界面には、酸素を高濃度で含みマグネシウムを含む微細な多結晶体の存在が確認できたことから、MgO の微細結晶がグラファイト-マトリックス界面に層状に存在していることが示唆された(Fig. 2-17(b))。MgO 形成をもたらす酸素は、マグネシウム合金チップ表面の酸化被膜に起因すると推定される。

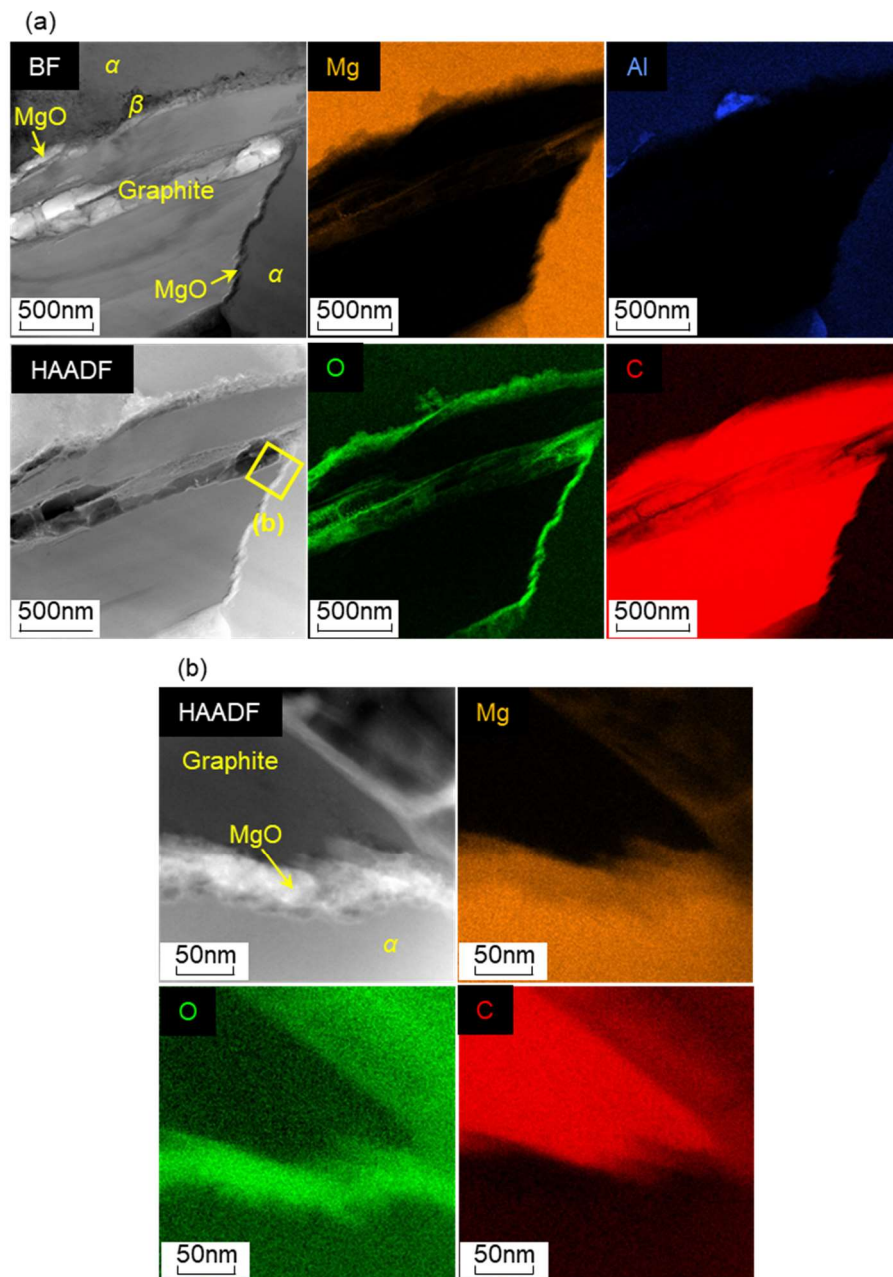


Fig. 2-17 STEM-EDS analysis of the: (a) Mg alloy with 6.9mass%graphite and (b)interface between the matrix and graphite of the alloy. “ $\alpha$ ” and “ $\beta$ ” represent  $\alpha$ -Mg phase and  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> phase, respectively.

溶融マグネシウムと黒鉛の接触角は約  $125^{\circ}$ <sup>2-13)</sup>で、非常にぬれにくいことが知られている。Chen ら<sup>2-14)</sup>は、GNPs とマトリックス界面の一部に MgO の微細結晶の存在を確認しており、GNPs とマトリックス界面の結合強度を向上させたと推測している。本研究で得られた射出成形品においても、層状に存在する MgO 微細結晶の存在がぬれ性の改善および界面の結合強度の向上に有効に作用する可能性が示唆される。

### 2.3.3. 射出成形品の機械的性質に及ぼすグラファイト添加の影響

ビッカース硬さに及ぼすグラファイト添加量の影響を Fig. 2-18 に示す。グラファイト添加量 0.5mass%において硬さは最大値を示し、それ以上の添加量では低下する傾向にあった。

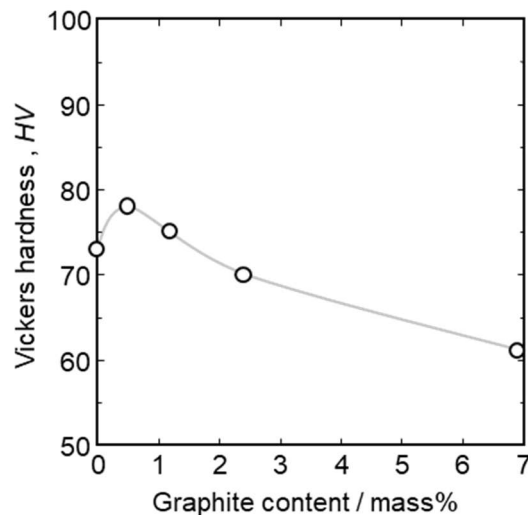


Fig. 2-18 Effect of graphite addition on Vickers hardness.

引張試験で得られた 0.2%耐力、引張強さおよび伸びに及ぼすグラファイト添加量の影響を Fig. 2-19 に示す。

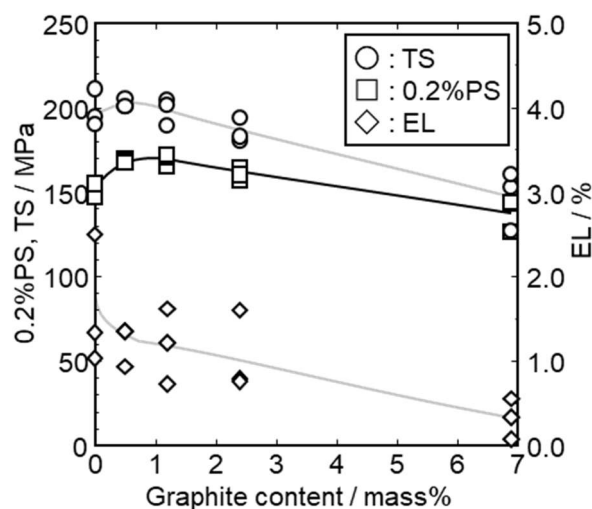


Fig. 2-19 Effect of graphite addition on mechanical properties (0.2% proof stress (0.2%PS), tensile strength (TS) and elongation (EL)).

耐力および引張強さとも、硬さ測定結果と同じ傾向を示し、グラファイト添加量 0.5mass%において最大値を示し、それ以上の添加量では低下した。また、伸びはグラファイト添加量の増加に従い低下した。過去の研究では、カーボンナノ粒子、カーボンブラックおよび GNPを添加することによって、結晶粒が微細化することが示されており、橋本ら<sup>2-6)</sup>および赤澤ら<sup>2-1)</sup>はアルミニウムと炭素の微細な反応生成物が、Chenら<sup>2-8, 2-14)</sup>は GNP そのものが核生成サイトとして作用したと考察している。Fig. 2-20 に射出成形品の EBSD 法により測定した  $\alpha$ -Mg 相結晶粒径に及ぼすグラファイト添加量の影響を示す。

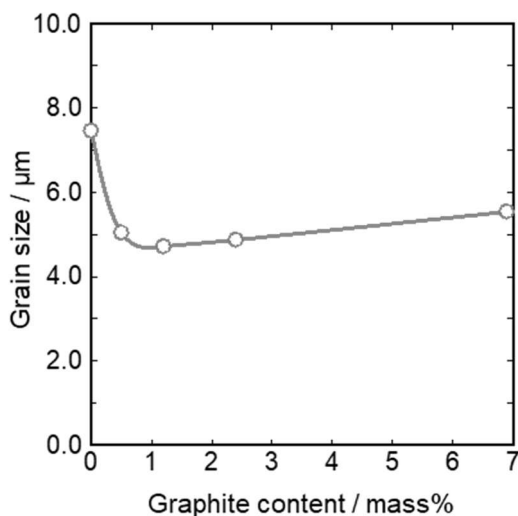


Fig. 2-20 Effect of graphite addition on the grain size of  $\alpha$ -Mg.

AZ91Dマグネシウム合金成形品の結晶粒径は約  $7.5\mu\text{m}$  であり、0.5mass%のグラファイト添加により  $\alpha$ -Mg 相結晶粒径は約  $5\mu\text{m}$ まで微細化していた。本研究では、アルミニウム炭化物は認められずグラファイト粒子が分散しており、グラファイト粒子が核生成サイトとして作用し、結晶粒が微細化したと考えられる。しかしながら、それ以上のグラファイト添加は、結晶粒径については約  $5\mu\text{m}$ と変化が認められず、一方、耐力、引張強さおよび伸びは低下する傾向にあった。そこで、引張試験片の破面について観察を行った。Fig. 2-21 に 6.9mass%グラファイト添加成形品の破面の一例を示す。破面に鑄巣が確認される一方、粗大な針状グラファイト凝集体で、凝集体内部の組織間で剥離が発生している箇所も観察された。グラファイト添加量の増加に伴い粗大なグラファイト凝集体も多くなることから、グラファイト凝集体が機械的性質を低下させたと考えられる。

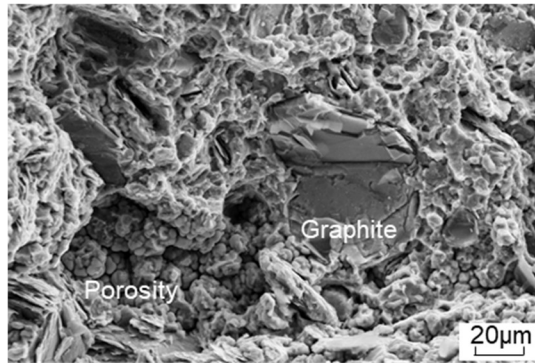


Fig. 2-21 Fracture surface of the Mg alloy with 6.9mass%graphite.

Fig. 2-22 に、ヤング率に及ぼすグラファイト添加量の影響を示す。AZ91Dマグネシウム合金成形品のヤング率は 43GPa と求められた。グラファイト添加成形品のヤング率は添加量の増加に伴い単調に低下する傾向を示した。

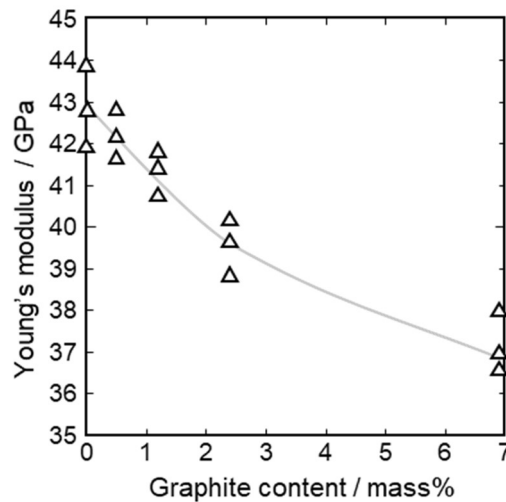


Fig. 2-22 Effect of graphite addition on Young's modulus.

### 2.3.4. 射出成形品の熱的性質に及ぼすグラファイト添加の影響

Table 2-5 に、AZ91Dマグネシウム合金成形品および 6.9mass%グラファイト添加成形品の熱伝導率および線熱膨張係数の測定結果とグラファイトの熱伝導率および線熱膨張係数の文献値<sup>2-15)</sup>を示す。

Table 2-5 Thermal conductivity and coefficient of thermal expansion of the Mg alloy with 6.9mass%graphite.

|                  | Thermal conductivity (W/mK) | Coefficient of thermal expansion (ppm/K) |
|------------------|-----------------------------|------------------------------------------|
| 6.9mass%graphite | 54                          | 25                                       |
| AZ91D            | 51                          | 26                                       |



グラファイトは、AZ91D マグネシウム合金に比較し熱伝導率が大きく、線熱膨張係数が小さい。そのため、グラファイトを添加することにより、熱伝導率は増加し、線熱膨張係数は低下する傾向にあった

### 2.3.5. 射出成形品の振動減衰性に及ぼすグラファイト添加の影響

AZ91Dマグネシウム合金成形品および 6.9mass%グラファイト添加成形品の打撃法で得られた振動減衰波形および測定結果を Fig. 2-23 および Table 2-6 にそれぞれ示す。グラファイトの添加により、振動減衰性が明らかに改善されていることが分かる。対数減衰率は AZ91D マグネシウム合金成形品で 0.0031、6.9mass%グラファイト添加成形品で 0.0063 であった。片状黒鉛鑄鉄は、市販の材料の中では大きな振動減衰性を有している。鑄鉄の場合、高い減衰率はフェライトまたはパーライトのマトリックス中に片状黒鉛が存在することに起因しており<sup>2-16)</sup>、本研究で得られた射出成形品もマトリックス中に黒鉛相が分散しており、振動減衰性向上を向上させたと考えられる。

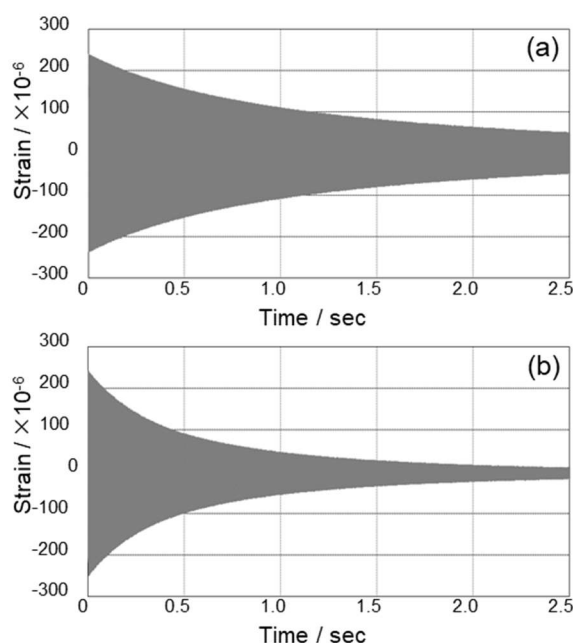


Fig. 2-23 Vibration damping curves of (a)AZ91D and (b) the Mg alloy with 6.9mass%graphite.

Table 2-6 Results of vibration damping tests.

|                  | Frequency (Hz) | Vibration damping ratio $\zeta$ | logarithmic damping ratio $\delta$ |
|------------------|----------------|---------------------------------|------------------------------------|
| 6.9mass%graphite | 224.0          | 0.0010                          | 0.0063                             |
| AZ91D            | 224.6          | 0.0005                          | 0.0031                             |

### 2.3.6. 複合則による考察

ヤング率および熱的性質は、複合則に従って変化することが知られている。そこで、グラファイト添加成形品のヤング率および熱的性質について、複合則の観点より考察する。

まず、ヤング率について、今回の測定で得られたヤング率(Fig. 2-22)と複合則から導いた理論値と比較する。

単純な複合則は、A 成分(特性値  $x_A$ , 体積分率  $\Phi_A$ )および B 成分(特性値  $x_B$ , 体積分率  $\Phi_B$ )より成る複合材料(特性値  $x_C$ )を考えれば次のように表される。

$$\text{並列モデル: } x_C = \Phi_A x_A + \Phi_B x_B$$

$$\text{直列モデル: } 1/x_C = \Phi_A/x_A + \Phi_B/x_B$$

一般に、この両者それぞれ、単純な複合効果の理論的な上限値と下限値を与える<sup>2-17, 2-18)</sup>。

また、複合則として、解析的な平均挙動予測手法である森-田中モデル<sup>2-19, 2-20)</sup>がよく知られている。複合材料の巨視的弾性係数は、マイクロメカニクスモデルを用いることで多体問題を一体問題に近似することができる。Eshelby は、無限体の母相の中に、少なくとも一個の楕円形状の介在物が存在しており、その混合物体に無限遠方点で一定の応力が負荷されている場合、この介在物内の歪みは、一様であることを証明した<sup>2-21)</sup>。すなわち、次の式が成り立つ。介在物の平均ひずみ  $\varepsilon_f$  と、複合材料全体の平均ひずみ  $\varepsilon_c$  の関係は、

$$\varepsilon_f = A \varepsilon_c$$

ここで、A を分配テンソルという<sup>2-22)</sup>。

Eshelby は、介在物の体積含有率は十分小さくお互いの相互作用は無視できるとして、Fig. 2-24(a)<sup>2-23)</sup>のように、多体問題を一体問題にモデル化した。Eshelby モデルの分配テンソルは、次のように示される。

$$A_{\text{Eshelby}} = \{I + S(C_m) - 1(C_f - C_m)\}^{-1} \quad (2-21)$$

森-田中モデルでは、Eshelby モデルの分配テンソル  $A_{\text{Eshelby}}$  を拡張し、Eshelby モデルで無視した介在物の相互作用を、母相内の平均の乱れの応力と平均の乱れのひずみを導入することで、多体問題を一体問題にモデル化している(Fig. 2-24(b)<sup>2-23)</sup>)。すなわち、複合材料の任意の1個の介在物の状況は、母相内の平均応力  $\sigma_m = \sigma_0 + \sigma \sim_m$ 、平均ひずみ  $\varepsilon_m = \varepsilon_0 + \varepsilon \sim_m$  が作用する母相の中に存在する1個の介在物と同じとする考え方である。森-田中モデルでの分配テンソルは、次のように示される。

$$A_{\text{Mori-Tanaka}} = A_{\text{Eshelby}} \{(1-f)I + fA_{\text{Eshelby}}\}^{-1} \quad (2-19)$$

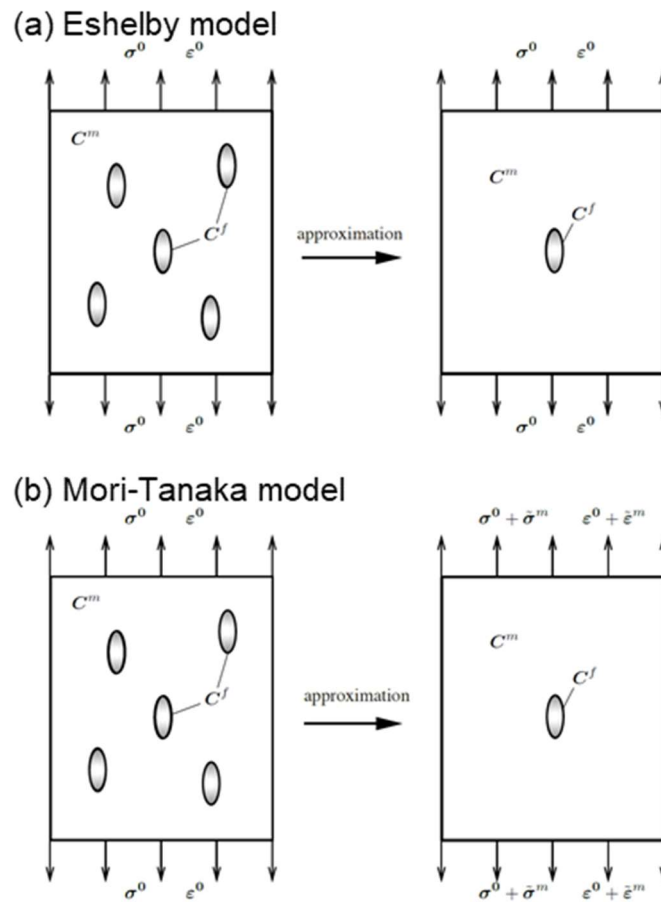


Fig. 2-24 Micromechanics modeling method for converting many-body problems into one-body problems.

Fig. 2-25 に、複合則の計算結果(並列モデル、直列モデルおよび森-田中モデル)と今回の測定で得られたヤング率を併せて示す。なお、グラファイトのヤング率は、多結晶黒鉛材料のヤング率である  $10\text{GPa}^{2-24}$  とし、ポアソン比は  $0.1^{2-25}$  とした。AZ91Dマグネシウム合金のヤング率は実測値( $43\text{GPa}$ )を用い、ポアソン比は  $0.35$  とした。

グラファイト添加成形品のヤング率は、多少バラツキがあるものの単純な複合則の直列モデル、すなわち理論的な下限とほぼ一致した。粒子分散複合材料のヤング率は、理論的には直列モデルと並列モデルの中間的な複合則に従う<sup>2-18)</sup>。下限付近ではあるものの、複合則の範囲内にヤング率がプロットされたことは、複合化、すなわち界面形成の効果がヤング率に反映されたことを示唆する。

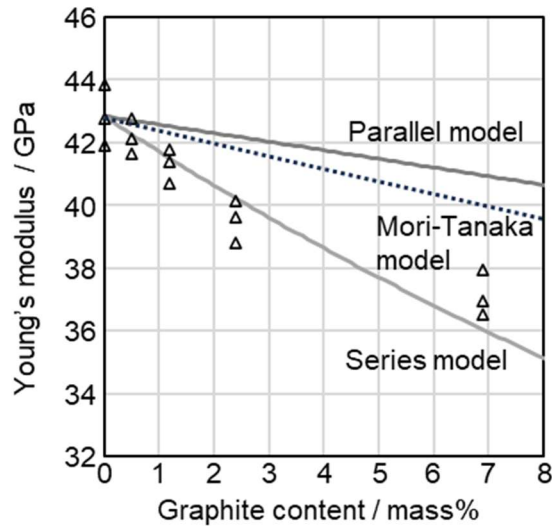


Fig. 2-25 Effect of graphite addition on Young's modulus with rule of mixtures (Parallel and series models).

次に、熱的性質について、実測値と複合則から導いた理論値と比較する。Table 2-7 に、6.9mass%グラファイト添加成形品の熱伝導率および線熱膨張係数の測定結果と複合則の計算結果(並列モデル、直列モデル)を示す。算出には、AZ91D マグネシウム合金成形品の実測値と、グラファイトの文献値<sup>2-26)</sup>を用いた。いずれも、複合則の下限と上限の範囲に入っており、単純な複合則が成り立つ範囲であることが分かった。

Table 2-7 Thermal conductivity and coefficient of thermal expansion of the Mg alloy with 6.9mass%graphite with rule of mixtures (Parallel and series models).

|                           |                | Thermal conductivity (W/mK) | Coefficient of thermal expansion (ppm/K) |
|---------------------------|----------------|-----------------------------|------------------------------------------|
| 6.9mass%graphite          |                | 54                          | 25                                       |
| Rule of mixtures          | Parallel model | 56                          | 25                                       |
|                           | Series model   | 53                          | 17                                       |
| AZ91D                     |                | 51                          | 26                                       |
| Graphite <sup>2-26)</sup> |                | 140<br>(128~158)            | 2.5<br>(2~3)                             |

## 2.4. 結言

本章では、AZ91D マグネシウム合金チップにバインダーを用いて高濃度のグラファイト粉末を修飾させることを試み、グラファイト粉末修飾マグネシウム合金チップを原料としてチクソモールディング法による射出成形を行った。得られた射出成形品について、組織、機械的性質、熱的性質および振動減衰性を調査した。グラファイト粉末修飾マグネシウム合金チップは、チップのほぼ全面にグラファイト粉末が付着しており、そのグラファイト粉末は数十  $\mu\text{m}$  の繭玉状凝集体として付着していた。グラファイト粉末修飾量は 6.9mass%であった。成形品断面観察の結果、針状のグラファイト粒子が分散していることを確認した。グラファイト粒子とマトリックス間界面に顕著な空隙は観察されず、界面には一部 MgO の微細結晶が層状に存在していた。射出成形品の 0.2%耐力および引張強さは、グラファイト添加量 0.5mass%において最大値を示し、それ以上の添加は耐力および引張強度を低下させた。グラファイト添加成形品のヤング率は添加量の増加に伴い単調に低下する傾向を示し、単純な複合則の直列モデル、すなわち理論的な下限とほぼ一致した。6.9mass%グラファイト添加成形品は、グラファイト無添加AZ91Dマグネシウム合金成形品と比較し、熱伝導率は増加し、線熱膨張係数は低下した。いずれも、複合則が成り立つ範囲内であった。また、振動減衰性に大幅な向上を確認した。

このように、グラファイト粉末修飾マグネシウム合金チップを原料に、チクソモールディング法による射出成形を行うことで、マグネシウム合金中に針状のグラファイトが分散した射出成形品が得られた。この射出成形品は、グラファイトとマトリックス界面に空隙等の欠陥が存在せず、ヤング率や熱的測定は複合則に従っていることを確認した。溶融マグネシウムとグラファイトは非常にぬれにくいことが知られおり、複合化が困難な組み合わせであるにもかかわらず、グラファイト粒子分散マグネシウム基複合材料が製造できることを示した。

本研究の製造方法は、非常に簡易的な方法で複合化を達成でき、工業的にも実現可能性が高い。また、マグネシウム合金チップに修飾する強化材粒子は任意の物質が適用可能であり、汎用的なマグネシウム基複合材料の製造方法を確立できたことを示した。

## 参考文献

- 2-1. S. Akazawa, T. Fukuta, K. Obunai, K. Ozaki and K. Murakami: J. JILM 65 (2015) 113-117.
- 2-2. Y. Hashimoto, M. Hino, Y. Mitooka, K. Murakami and T. Kanadani: J. JILM 65 (2015) 118-122.
- 2-3. Y. Hashimoto, M. Hino, Y. Mitooka, K. Murakami and T. Kanadani: Mater. Trans. 57 (2016) 183-187.
- 2-4. Y. Hashimoto, T. Kanaoto, M. Hino, K. Saito, K. Murakami and T. Kanadani: J. JILM 66 (2016) 538-542.
- 2-5. Y. Hashimoto, M. Hino, T. Yanagiya, T. Yamaguchi, Y. Mitooka and T. Kanadani: Mater. Trans. 61 (2020) 2156-2161.
- 2-6. Y. Hashimoto, M. Hino, T. Yanagiya, T. Yamaguchi, Y. Mitooka and T. Kanadani: J. Japan Inst. Met. Mater. 84 (2020) 109-114.
- 2-7. Y. Kawamura and Y. Chino: Advances in the Development of Cutting-Edge Technology of Magnesium Alloys and Their Applications, (CMC Publishing Co., Ltd., Tokyo, 2020).
- 2-8. Liwen Chen, Yuhong Zhao, Hua Hou, Ting Zhang, Jianquan Liang, Muxi Li, Jing Li: Journal of Alloys and Compounds 778 (2019) 359-374.
- 2-9. “マグネシウム採用サポート”. 日本製鋼所, 2022,  
[https://www.jsw.co.jp/ja/product/business/molding\\_machine/mm\\_1600/Magnesium\\_jp.pdf](https://www.jsw.co.jp/ja/product/business/molding_machine/mm_1600/Magnesium_jp.pdf)  
(accessed 2023-04-17).
- 2-10. K. Kitazono, E. Sato and K. Kuribayashi: J. Japan Inst. Metals 66(2002) 53-59.
- 2-11. M. Tane, T. Ichitsunbo, M. Hirao and H. Nakajima: Materia 46(2007) 70-76.
- 2-12. H. Nakajima, M. Tane, S.-K. Hyun and S. Suzuki: Materia 47(2008) 196-202.
- 2-13. S. Shinozaki, J. Morita and K. Wasai: J. JILM 55(2005) 310-314.

- 2-14. L. Chen, Y. Zhao, M. Li, L. Li, L. Hou and H. Hou: Mater. Sci. Eng. A 804(2021)140793
- 2-15. M. Mizushima: J. Soc. Mater. Sci., Jpn. 14(1965) 861-871.
- 2-16. K.Matsui, A.Matsuno, F.Kizu, M.Takahashi and H.Kanno: J. Japan Inst. Met. Mater. 40(1976) 1062-1068.
- 2-17. I. Kimpara: High Polymer, Japan 31(1982) 1081-1087.
- 2-18. Y. Nishida: Introduction to Metal Matrix Composites,(CORONA Publishing Co., Ltd., Tokyo, 2001)
- 2-19. T. Mori and K. Tanaka: Acta Metall., 21 (1973), 571-574
- 2-20. K. Togo: Zairyo Kyodo Kaiseki-gaku, (Uchida Rokakuho Publishing Co., Ltd., Tokyo, 2004).
- 2-21. Eshelby J. D.: Proc. Roy. Soc. A241(1957) 376-396.
- 2-22. Hill R.: J. Mech. Phys. Solids 36(1963) 357-372.
- 2-23. H. Nozaki: Bull. Col. Edu. Ibaraki Univ. (Nat. Sci.) 58(2009) 67-77.
- 2-24. S. Yoda and K. Yoshizaki: TANSO 1982(1982) 81-88.
- 2-25. J. Kin: TANSO 1971(1971) 99-106.
- 2-26. M. Mizushima: J. Soc. Mater. Sci., Jpn. 14(1965) 861-871.





### 3. Mg<sub>2</sub>Si 分散マグネシウム基複合材料

#### 3.1. 緒言

構造部材を軽量化するうえで、密度に対する強度やヤング率の比率(比強度や比剛性)が重要な指標となる。特に、マグネシウム合金は他の金属に対してヤング率が低いため、曲げ剛性、すなわちたわみを考慮すると、断面積を増加させる設計が必要となる。構造部材の小型・軽量化のためには、マグネシウム合金のヤング率向上が課題となる。

マグネシウム合金のヤング率を向上させる方法として、高剛性な第二相粒子を分散させるマグネシウム基複合材料が検討されている<sup>3-1)</sup>。特に、金属間化合物として知られている Mg<sub>2</sub>Si は、硬さ 600-700HV<sup>3-2)</sup>、ヤング率 108GPa<sup>3-3)</sup>、密度 1.99g/cm<sup>3</sup> という優れた特性を持つため複合材料の強化を担う第二相粒子として有望な物質である。今までに、鋳造法、プリフォームを用いた溶湯含浸法、粉末冶金的な固相合成法により Mg<sub>2</sub>Si をマグネシウム合金中に分散させた Mg<sub>2</sub>Si 分散マグネシウム基複合材料が報告されている<sup>3-2, 3-4~15)</sup>。ただし、チクソモールディング法によって Mg<sub>2</sub>Si を複合化し、ヤング率を向上させた事例は報告されていない。チクソモールディング法により Mg<sub>2</sub>Si の複合化が実現できた場合、前述の製造方法と比較し多くの利点があり、Mg<sub>2</sub>Si 分散マグネシウム基複合材料の工業的な応用が現実的となる。

本章では、AZ91D マグネシウム合金チップにシリコン粉末を修飾し、シリコン粉末修飾マグネシウム合金チップを原料にチクソモールディング法による射出成形を行った。シリコン粉末が成形機シリンドラ内でマグネシウム溶湯と in situ 反応を生じることで、Mg<sub>2</sub>Si 粒子がマトリックス中に分散すると予想される。得られた射出成形品について組織観察、硬さ測定および引張試験を行い、Mg<sub>2</sub>Si 粒子分散マグネシウム基複合材料について議論した。

## 3.2. 実験方法

### 3.2.1. 供試材

#### 3.2.1.1. マグネシウム合金チップおよびバインダー

実験に供した AZ91D マグネシウム合金チップは、2.2.1.1.に記載したものをを用いた。Table 3-1 に化学成分を示す。バインダーは、2.2.1.2.に記載したものをを用いた。

Table 3-1 Chemical composition of the AZ91D Mg alloy (mass%).

| Al  | Zn   | Mn   | Si   | Fe    | Cu    | Ni    | Mg   |
|-----|------|------|------|-------|-------|-------|------|
| 8.7 | 0.88 | 0.24 | 0.04 | 0.003 | 0.010 | 0.010 | bal. |

#### 3.2.1.2. シリコン粉末

シリコン粉末は、平均粒径約  $5\mu\text{m}$  および約  $16\mu\text{m}$  (純度 99.9%, (株)高純度化学研究所)のものをを用いた。シリコン粉末の SEM 写真を、Fig. 3-1 に示す。また、レーザー回折・散乱式粒子径分布測定装置(マイクロトラック・ベル(株), MT3300EX)により測定した粒度分布について、Fig. 3-2 に示す。

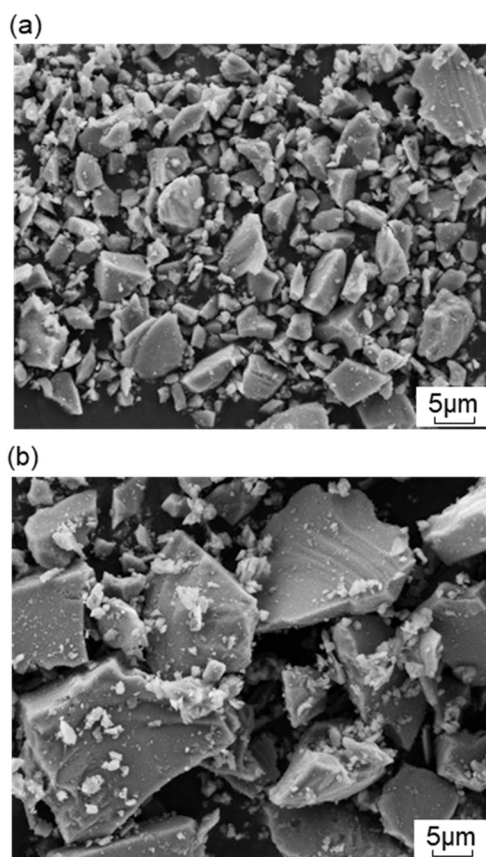


Fig. 3-1 SEM image of silicon powders. (a) Average particle diameter: approx.  $5\mu\text{m}$ , (b) approx.  $16\mu\text{m}$ .

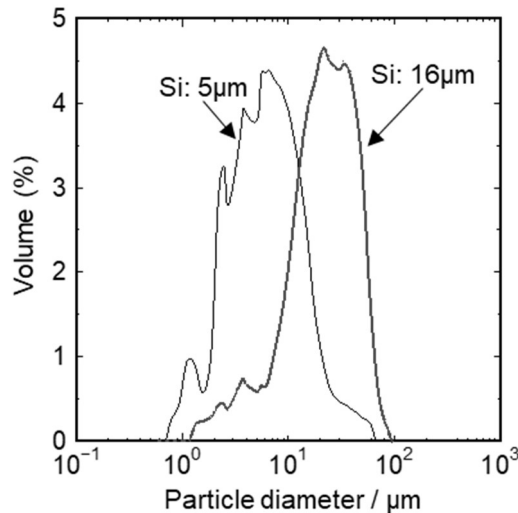


Fig. 3-2 Particle size distribution of silicon powders.

### 3.2.2. 修飾マグネシウム合金チップ製造方法

マグネシウム合金チップ表面へのシリコン粉末修飾は、2.2.2.に記載した方法で行った。ただし、バインダーの脱脂は、大気雰囲気中 593K で2h の熱処理を実施した。脱脂熱処理後のシリコン粉末修飾量(付着量)を測定した結果、シリコン粉末平均粒径約  $5\mu\text{m}$  の修飾マグネシウム合金チップのシリコン修飾量は 20mass%であり、シリコン粉末平均粒径約  $16\mu\text{m}$  の修飾マグネシウム合金チップのシリコン修飾量は 7.0mass%であった。シリコン粉末平均粒径約  $5\mu\text{m}$  の修飾マグネシウム合金チップは、未修飾の AZ91D マグネシウム合金チップと混合し、シリコン添加量が 1.8mass%、3.6mass%、7.8mass%、9.0mass%、12mass%、15mass% および 20mass%となるよう調整し、チクソモールディング射出成形用原料の原料として用いた。シリコン粉末平均粒径約  $16\mu\text{m}$  の修飾マグネシウム合金チップは、AZ91D マグネシウム合金チップと混合せずにチクソモールディング射出成形用原料として用いた。

### 3.2.3. 射出成形

シリコン粉末修飾マグネシウム合金チップをチクソモールディング射出成形するにあたって、成形温度条件の参考とするために、Fig. 3-3 に示す計算状態図を用いた。計算状態図は、統合型熱力学計算ソフト Thermo-Calc(Thermo-Calc Software 社)により、データベースは SSOL4 を用いて算出した。液相線がシリコン添加量の増加に伴い低下することが分かる。

チクソモールディング射出成形は、2.2.3.に記載した方法で行った。9mass%Si 粉末および

20mass%Si 粉末(平均粒径約 5 $\mu$ m)修飾マグネシウム合金チップの成形温度条件について、Table 3-3 に示す。シリコン粉末を添加することで、AZ91D マグネシウム合金チップの成形温度条件より、最適バレル温度は 10~25 $^{\circ}$ C 低下した。

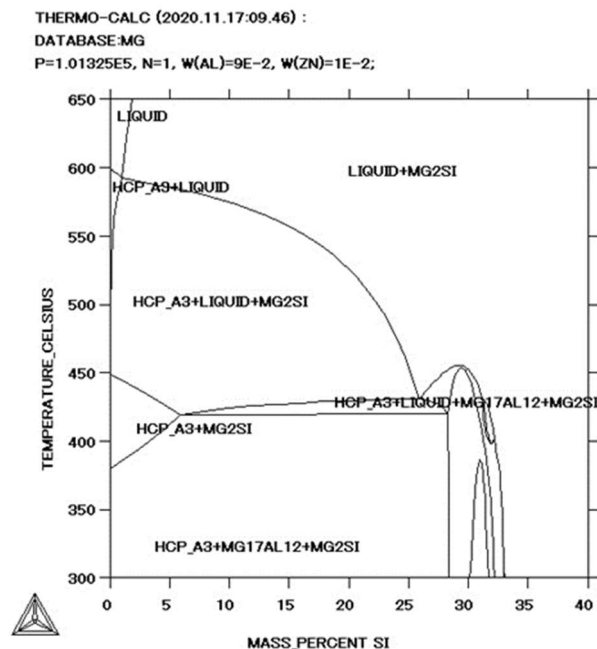


Fig. 3-3 Calculated phase diagram for increasing Si content for AZ91D Mg alloy.

Table 3-3 Injection molding conditions( $^{\circ}$ C).

|                      | Movable side mold | Fixed side mold | NH  | H6  | H5  | H4  | H3  | H2  | H1  |
|----------------------|-------------------|-----------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 9mass%Si(5 $\mu$ m)  | 210               | 210             | 480 | 600 | 610 | 610 | 610 | 560 | 470 |
| 20mass%Si(5 $\mu$ m) | 210               | 210             | 470 | 600 | 605 | 610 | 610 | 560 | 470 |
| AZ91D                | 210               | 210             | 495 | 620 | 630 | 620 | 620 | 560 | 470 |

### 3.2.4. 射出成形品の評価方法

#### 3.2.4.1. 金属組織観察

金属組織観察については、2.2.4.1.に記載した方法で行った。射出成形品の光学顕微鏡観察を行った視野に対しては、画像解析ソフト(Stream, オリンパス(株))を用いて析出相の粒子解析を行った。粒子解析は、500 倍の倍率で行い、可能な限り鑄巣の除去および接触している粒子の分離を行った。また、解析は観察時の分解能を加味して粒径1 $\mu$ m を超える粒子に対してのみ行った。

### 3.2.4.2. X線回折(XRD)測定

X線回折については、2.2.4.2.に記載した方法で行った。

### 3.2.4.3. 機械的性質測定

ビッカース硬さ測定については、2.2.4.3.に記載した方法で行った。引張試験については、2.2.4.4.に記載した方法で行った。

### 3.3. 検討結果および考察

#### 3.3.1. シリコン粉末修飾マグネシウム合金チップ

Fig. 3-4 に本研究で作製した 20mass%Si 粉末(平均粒径約  $5\mu\text{m}$ )修飾マグネシウム合金チップの外観および SEM 観察結果を示す。マグネシウム合金チップ全面にシリコン粉末が付着している。

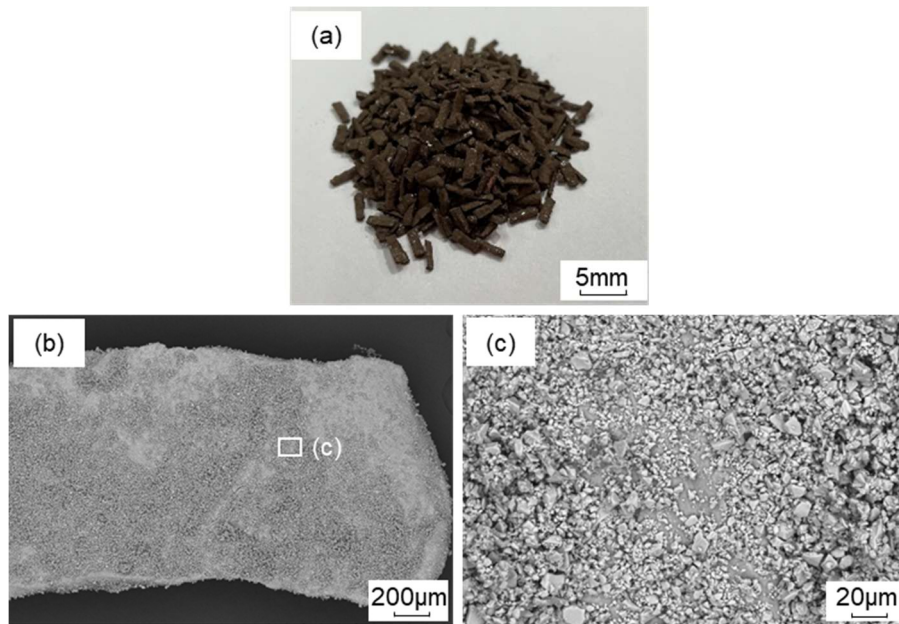


Fig. 3-4 (a) Appearance, (b) Macroscopic and (c) microscopic backscattered electron images of a 20mass%Si( $5\mu\text{m}$ ) coated magnesium chip.

#### 3.3.2. 射出成形品の金属組織に及ぼすシリコン添加の影響

Fig. 3-5 に、AZ91D マグネシウム合金、シリコン(平均粒径約  $5\mu\text{m}$ )添加量 1.8mass%、3.6mass%、7.8mass%、9.0mass%、12mass%、15mass%、20mass%およびシリコン(平均粒径約  $16\mu\text{m}$ )添加量 7.0mass%における成形品断面の光学顕微鏡写真を示す。AZ91D マグネシウム合金成形品の断面組織(Fig. 3-5(a))などにみられる微細な黒点は凝固収縮に起因する鑄巣と考えられる。鑄巣はシリコン添加の有無、シリコン粉末平均粒径およびシリコン添加量の多寡にかかわらず、すべての射出成形品において同程度の大きさと頻度で観察された。1.8mass%Si(平均粒径約  $5\mu\text{m}$ )添加成形品断面には、グレーのコントラストを示す数  $\mu\text{m}$  から十数  $\mu\text{m}$  の多角形状の異相と非常に微細な線状の異相が確認された(Fig. 3-5(b))。Tang らの Mg-4%Si 合金における鑄造ままの組織観察結果では、多角形状の相は初晶  $\text{Mg}_2\text{Si}$  と、微細線状の相は共晶  $\text{Mg}_2\text{Si}$  と同定されている<sup>3-16)</sup>。シリコン添加量が増加するにつれて、微細な線状

の共晶  $Mg_2Si$  は減少し、3.6mass%Si(平均粒径約  $5\mu m$ )添加成形品には僅かに観察されるものの(Fig. 3-5(c))、7.0mass%Si(平均粒径約  $16\mu m$ )添加成形品(Fig. 3-5(d))および7.8mass%Si(平均粒径約  $5\mu m$ )添加成形品(Fig. 3-5(e))には全く観察されなかった。一方、多角形状の初晶  $Mg_2Si$  粒子はシリコン添加量とともに増加した。

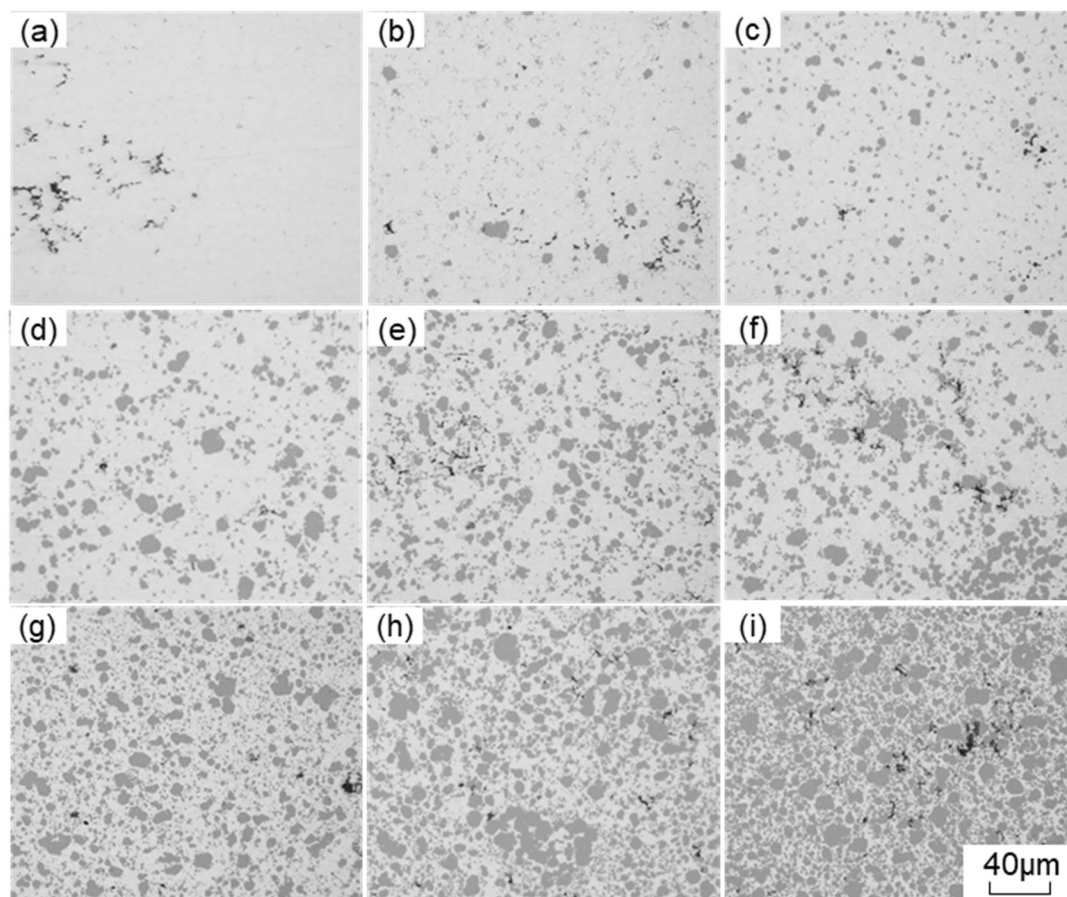


Fig. 3-5 Optical micrographs of (a) AZ91D and the Mg alloy with (b) 1.8mass%Si ( $5\mu m$ ), (c) 3.6mass%Si ( $5\mu m$ ), (d) 7.0mass%Si ( $16\mu m$ ), (e) 7.8mass%Si ( $5\mu m$ ), (f) 9.0mass%Si ( $5\mu m$ ), (g) 12mass%Si ( $5\mu m$ ), (h) 15mass%Si ( $5\mu m$ ) and (i) 20mass%Si ( $5\mu m$ ).

観察面の初晶  $Mg_2Si$  粒子について粒子解析を行い初晶  $Mg_2Si$  粒子のメディアン径と総面積分率(%)とを求めたものを、それぞれ Fig. 3-6 および Fig. 3-7 に示す。Fig. 3-6において、初晶  $Mg_2Si$  粒子のメディアン径は、シリコン添加量にともない僅かに減少する傾向があるが、おおよそ  $2\sim 3\mu m$  であった。7.0mass%Si(平均粒径約  $16\mu m$ )添加成形品における初晶  $Mg_2Si$  粒子のメディアン径は、他の射出成形品(シリコン粉末平均粒径約  $5\mu m$ )とほぼ同じ値を示した。初晶  $Mg_2Si$  粒子のメディアン径が同じ値を示したことは、 $Mg_2Si$  粒子のメディアン径が添加したシリコン粉末粒径に依存しないことを意味している。Fig. 3-7において、初晶  $Mg_2Si$  粒子の総面積分率

は、シリコン添加量にともない増加し、20mass%Si 添加成形品は、初晶  $Mg_2Si$  粒子の総面積分率が 62.5%、すなわち観察面の半分以上の割合を占めるまで増加した(Fig. 3-5(i))。Fig. 3-7 には、添加したシリコンがすべて  $Mg_2Si$  を形成すると仮定した計算による  $Mg_2Si$  の総面積分率 (%)をあわせて示す。多少の誤差を有するが、添加したシリコンはすべて  $Mg_2Si$  として析出していることが、本解析結果から示唆された。

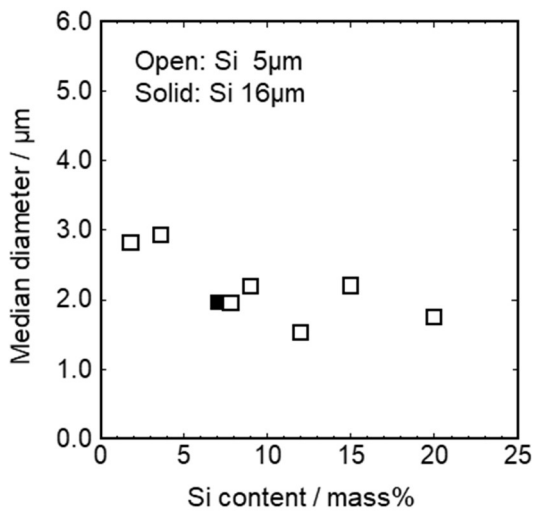


Fig. 3-6 Effect of Si addition on median diameter of  $Mg_2Si$ .

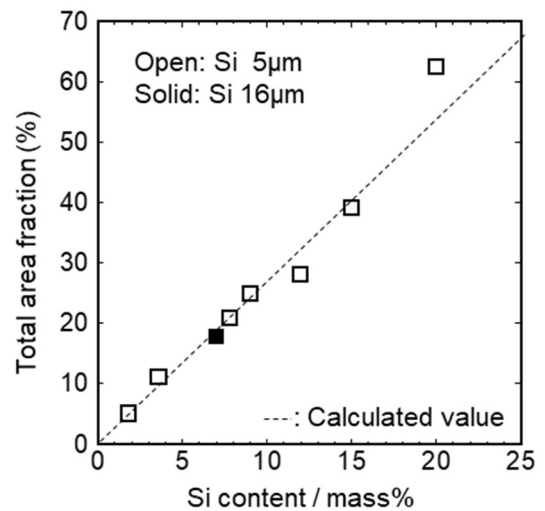


Fig. 3-7 Effect of Si addition on total area fraction of  $Mg_2Si$ .

Fig. 3-8 に 20mass%Si 添加成形品より取得した XRD パターンを示す。

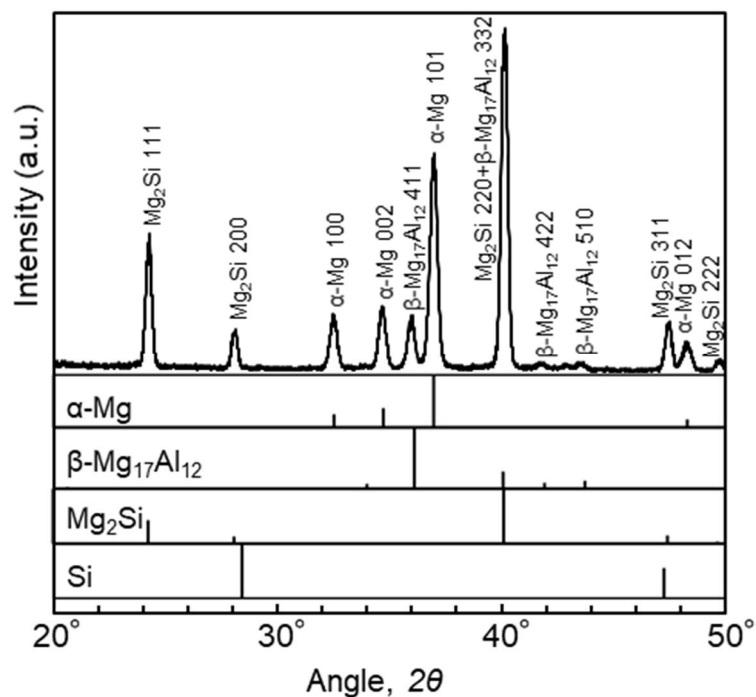


Fig. 3-8 XRD pattern of the Mg alloy with 20mass%Si (5μm).



$\alpha$ -Mg 相と  $\beta$ - $Mg_{17}Al_{12}$  相の回折ピークに加え、 $Mg_2Si$  相と同定できる回折ピークが観察された。 $Mg_2Si$  相の最強回折ピークである 220 回折ピークは、 $\beta$ - $Mg_{17}Al_{12}$  相の 332 回折ピークと重なり分離しにくい。2 $\theta$   $\approx$  24.3° に  $Mg_2Si$  相の 111 回折ピークが明瞭に観察されることから、 $Mg_2Si$  相の存在が確認された。 $Mg_2Si$  の最強回折ピークの強度は  $\alpha$ -Mg 相の最強回折ピークの強度を上回っており、 $Mg_2Si$  相が観察面積の半分以上を占める観察結果と一致している。一方、シリコン粉末に由来する回折ピークは観察されなかった。これらの結果からも、添加した 20mass% のシリコン粉末は、すべてマグネシウムと反応し、 $Mg_2Si$  が生成したと考えられる。

Fig. 3-9 に、12mass%Si 添加成形品の STEM-EDS 分析結果を示す。

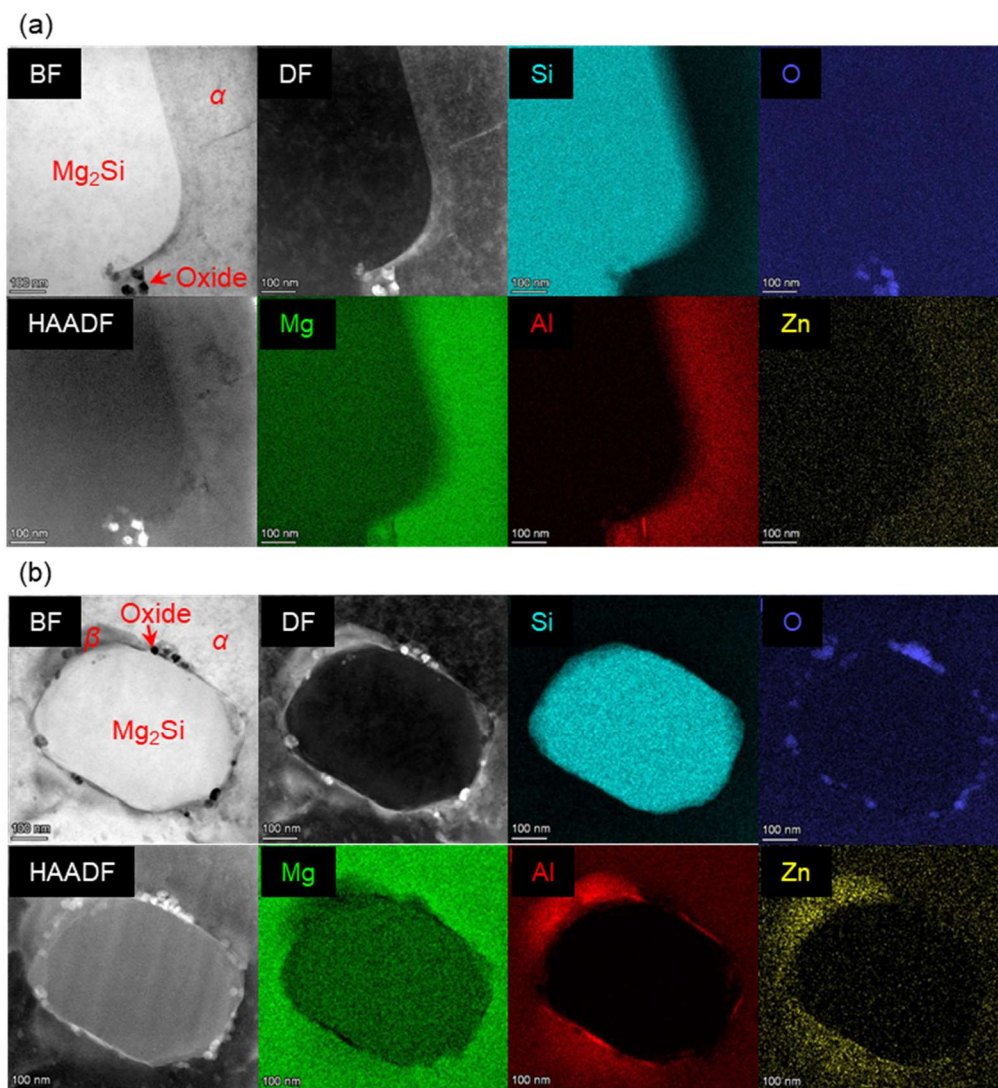


Fig. 3-9 STEM-EDS analysis of the interfaces between (a) the  $Mg_2Si$  particle and  $\alpha$ -Mg phase and (b) the  $Mg_2Si$  particle and  $\alpha$ -Mg /  $\beta$ - $Mg_{17}Al_{12}$  phases in the Mg alloy with 12mass%Si (5 $\mu$ m).

“ $\alpha$ ” and “ $\beta$ ” represent  $\alpha$ -Mg phase and  $\beta$ - $Mg_{17}Al_{12}$  phase, respectively.

初晶  $Mg_2Si$  粒子と  $\alpha$ -Mg 相界面 (Fig. 3-9(a, b)) および  $\beta$ - $Mg_{17}Al_{12}$  相界面 (Fig. 3-9(b)) に空隙は確認されなかった。シリコン粉末は、成形機シリンダ内でマグネシウム溶湯中に溶解し、初晶として  $Mg_2Si$  が析出したことで、マトリックスと良好な界面を形成したと考えられる。異なる粒径のシリコン粉末を用いた場合でも、射出成形品で観察される初晶  $Mg_2Si$  粒子のメディアン径が一致していること (Fig. 3-6) から、初晶  $Mg_2Si$  粒子が溶湯から析出したことが示唆される。

初晶  $Mg_2Si$  粒子とマトリックスの界面の一部には、酸化物と推定される数十 nm の粒子の存在が観察された (Fig. 3-9)。これらの酸化物形成の原因としては、マグネシウム合金チップ表面の酸化被膜より酸素がもたらされ、凝固時の冷却過程で初晶  $Mg_2Si$  粒子とマトリックスの界面に析出したものと推定される。

### 3.3.3. 射出成形品の機械的性質に及ぼすシリコン添加の影響

Fig. 3-10 に射出成形品のビッカース硬さに及ぼすシリコン添加量の影響を示す。射出成形品の硬さは、シリコンの添加量が増加するにつれて線形的に増加し、AZ91D マグネシウム合金成形品の 73HV に対し、20mass% Si 添加成形品は 186HV であった。 $Mg_2Si$  は、600~700HV の硬さを持つことが知られており<sup>3-6)</sup>、 $Mg_2Si$  の析出量が増加するにつれて硬さが増加したと考えられる。硬さにおいても、添加したシリコン粉末平均粒径の影響は認められなかった。

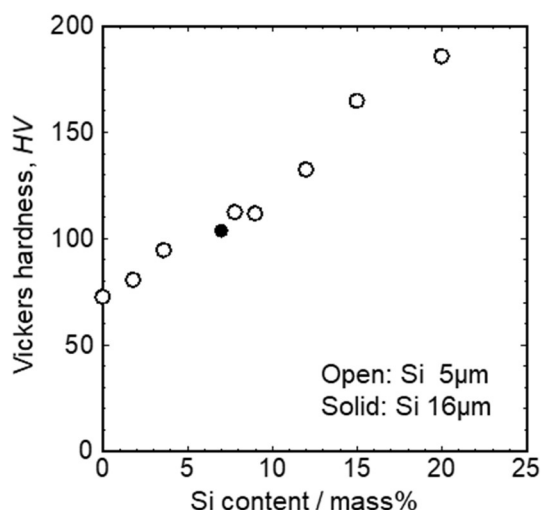


Fig. 3-10 Effect of Si addition on Vickers hardness.

引張試験で得られた 0.2% 耐力、引張強さおよび伸びに及ぼすシリコン添加量の影響を Fig. 3-11 に示す。0.2% 耐力、引張強さは、シリコン添加量 1.8mass% において最大値を示し、それ以上の添加では伸びが著しく低下し 0.2% 耐力が測定できず、引張強さも低下する傾向にあった。

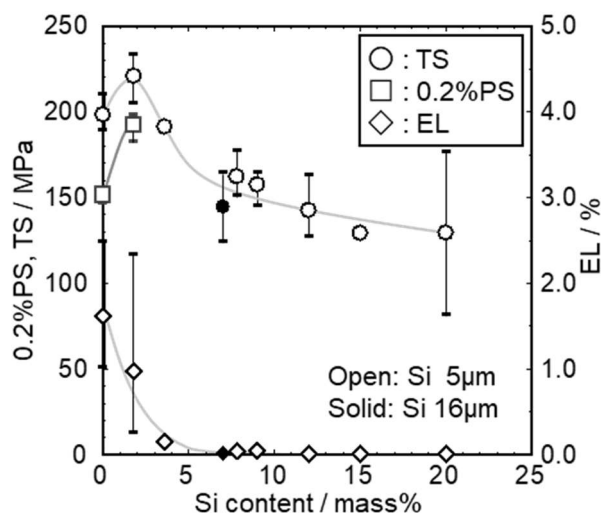


Fig. 3-11 Effect of Si addition on mechanical properties (0.2% proof stress (0.2%PS), tensile strength (TS) and elongation (EL)).

Fig. 3-12 に 20mass%Si 添加成形品における引張試験の破面の一例を示す。破面には、鑄巣が確認され、 $Mg_2Si$  粒子はへき開で破壊していることが分かる。これより、鑄巣が破壊起点となったことが推定される。ここで注目すべき点として、20mass%Si 添加成形品の引張試験において、最も引張強さが大きかった試験片では、引張強さが 177MPa であり、AZ91D マグネシウム合金成形品の引張強さの 211MPa と比較し、約 16%しか低下していない。したがって、成形条件(軽量、射出圧力、温度条件、保圧条件等)を最適化し鑄巣を抑制することで、伸びや引張強さの改善が期待される。

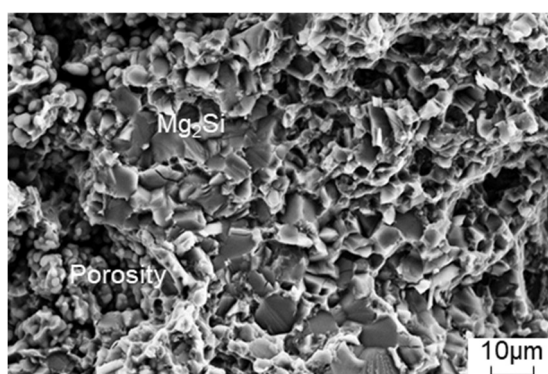


Fig. 3-12 Fracture surface of the Mg alloy with 20mass%Si.

### 3.3.4. 射出成形品のヤング率に及ぼすシリコン添加の影響

Fig. 3-13 に引張試験で得られたヤング率に及ぼすシリコン添加の影響を示す。ヤング率は、シリコン添加量の増加にともない増加する傾向を示した。AZ91D マグネシウム合金成形品のヤング率:43GPa に対し、20mass%Si 添加成形品のヤング率:73GPa であり、約 1.7 倍の値を示した。この値は Table 2-2 で示したダイカスト成形されたアルミニウム合金(ADC12)のヤング率:71GPa に相当するものである。

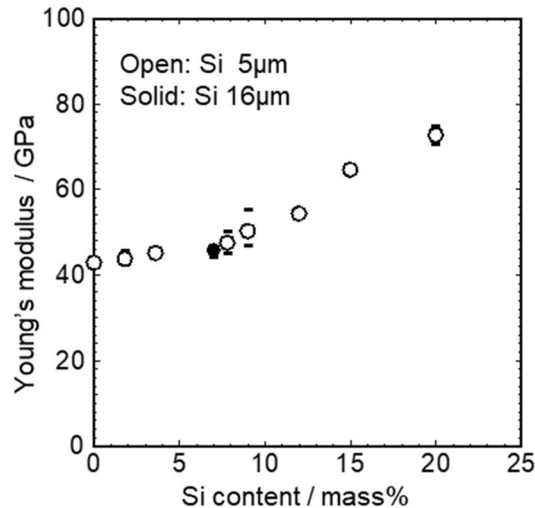


Fig. 3-13 Effect of Si addition on Young's modulus.

得られたヤング率について、複合則から導いた理論値と比較した。なお、図中には直列モデル・並列モデルの計算結果を示すとともに、森-田中モデルの計算結果も示す。これらの計算は、2.3.6. に記載した方法で行った。AZ91D マグネシウム合金のヤング率は 43GPa、ポアソン比は 0.35、 $Mg_2Si$  のヤング率は 108GPa、ポアソン比は  $0.18^{3-3)}$ とした。

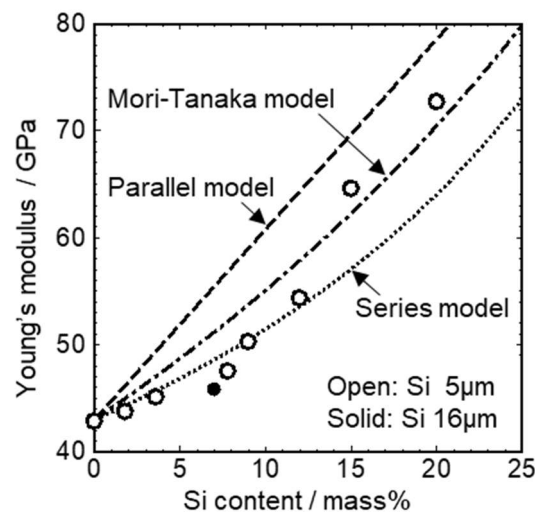


Fig. 3-14 Effect of Si addition on Young's modulus with rule of mixtures (Parallel, Series and Mori-Tanaka models).

射出成形品のヤング率は、12mass%以下のシリコン添加量では直列モデルの曲線近傍に、シリコン添加量 15mass%および 20mass%では森-田中モデルの曲線近傍にプロットされ、おおむね複合則に則るものと考えられる。先のグラファイト粒子分散マグネシウム基複合材料のヤング率は、複合則の直列モデルとほぼ一致した。これはグラファイト凝集体内部の組織間で剥離が発生している箇所が観察されているように組織中に直列モデル的な方位依存性のある組織が形成されたためと考えられる。一方、シリコンを添加し  $Mg_2Si$  粒子が分散した複合材料では、森-田中モデルの曲線に近いヤング率が得られている。 $Mg_2Si$  粒子がより球状に析出分散したためと考えられる。

なお、複合則における端成分は、簡単のためシリコン添加量に依らず AZ91D マグネシウム合金成形品(ヤング率:43GPa)と仮定した。実際には、マグネシウムとシリコンの反応により AZ91D マグネシウム合金中のマグネシウムが消費される。したがって、シリコン添加量の増加にともない、マトリックス( $\alpha$ -Mg 相および  $\beta$ - $Mg_{17}Al_{12}$  相)の化学組成は、AZ91Dマグネシウム合金よりもマグネシウム濃度が減少し、相対的に高アルミニウム濃度となり、 $\beta$ - $Mg_{17}Al_{12}$  相の体積分率が増加する傾向となることを付記する。

### 3.4. 結言

本章では、AZ91D マグネシウム合金チップにシリコン粉末を修飾させることを試み、シリコン粉末修飾マグネシウム合金チップを原料としてチクソモールディング法による射出成形を行った。得られた射出成形品について、組織および機械的性質を調査した。

成形品断面観察および X 線回折の結果、添加したシリコンはすべて  $Mg_2Si$  としてマグネシウム合金マトリックス中に析出していることを確認し、シリコン粉末が成形機シリンダ内でマグネシウム溶湯と in situ 反応を生じることで、 $Mg_2Si$  粒子がマトリックス中に分散したと推定された。STEM 観察の結果、初晶  $Mg_2Si$  粒子とマトリックスの界面に空隙は確認されなかった。成形品断面のビッカース硬さは、シリコン添加量が増加するにつれて増加した。射出成形品のヤング率はシリコン添加量の増加にともない、複合則に則って増加する傾向を示し、20mass%Si 添加成形品のヤング率は、73GPa を示した。

複合則に則るヤング率増加と  $Mg_2Si$  粒子とマトリックス界面の観察結果は、チクソモールディング法によってマグネシウム合金中に  $Mg_2Si$  粒子を分散し、複合化が可能であることを立証した。ダイカスト成形されたアルミニウム合金(ADC12)のヤング率:71GPa に相当するヤング率がマグネシウム合金で得られたことは、工業的な価値は高いと考えられる。成形条件の適正化による鋳巣低減などの課題は残るものの、高剛性なマグネシウム材による既存金属材の置き換えと部材軽量化への展開が期待される。

## 参考文献

- 3-1. G. Sasaki, M. Yoshida and H. Fukunaga: *Materia Japan* 39(2000) 519-525.
- 3-2. K. Kondoh, H. Ogimuma and T. Aizawa: *Mater. Trans.* 44(2003) 524-530.
- 3-3. Yingmin Li, Tianyu Ma, Yuyan Ren, Tongyu Liu and Xue Zou: *Mater. Res. Express* 7(2020), 036533
- 3-4. K. Kondoh, H. Ogimuma, E. Yuasa and T. Aizawa: *Mater. Trans.* 42(2001) 1293-1300.
- 3-5. K. Kondoh, H. Ogimuma, R. Tuzuki and T. Aizawa: *Mater. Trans.* 44(2003) 611-618.
- 3-6. K. Kondoh, H. Ogimuma, A. Kimura, S. Matsukawa and T. Aizawa: *Mater. Trans.* 44 (2003) 981-985.
- 3-7. H. Muramatsu, K. Kondoh, E. Yuasa and T. Aizawa: *JSME Int. J. A*46(2003) 247-250.
- 3-8. R. Tuzuki, M. Ishihara, K. Kondoh and E. Yuasa *J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy* 51(2004) 736-740.
- 3-9. K. Kondoh, R. Tuzuki, W. Du and S. Kamado: *Materia Japan* 43(2004) 275-280.
- 3-10. K. Kondoh: *J. JILM* 54(2004) 187-191.
- 3-11. M. Kamakura, K. Tokaji and Y. Uematsu: *J. Soc. Mater. Sci., Japan* 55(2006) 55-60.
- 3-12. K. Asano and H. Yoneda: *Mater. Trans.* 48(2007) 1469-1475.
- 3-13. M. A. Malik, K. Majchrzak and K. N. Braszczyńska-Malik: *ARCHIVES of FOUNDRY ENGINEERING* 12(2012) 109-112.
- 3-14. K. N. Braszczyńska-Malik and M. A. Malik: *Materials* 2020,13,3591.
- 3-15. Prem Prakash Seth, Om Parkash and Devendra Kumar: *RSC Adv.* 10(2020) 37327-37345.
- 3-16. S. -g. Tang, J. -x. Zhou, C. -w. Tian and Y. -s. Yang: *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 21(2011)1932-1936





## 4. Mg<sub>2</sub>Si+MgO 分散マグネシウム基複合材料(SiO<sub>2</sub> 粉末添加)

### 4.1. 緒言

前章で、シリコン粉末修飾マグネシウム合金チップを原料にチクソモールディング射出成形を行い、成形機シリンダ内でのシリコン粉末と溶融マグネシウムの in situ 反応によって Mg<sub>2</sub>Si を生成させ、Mg<sub>2</sub>Si 粒子分散マグネシウム基複合材料が製造可能であることを記した。

マグネシウムと SiO<sub>2</sub> は反応性が高く、 $4\text{Mg} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Mg}_2\text{Si} + 2\text{MgO}$  の反応が生じることが知られている。すなわち、SiO<sub>2</sub> をマグネシウム合金に添加すると、Mg<sub>2</sub>Si と MgO が分散した複合材料が得られることを示している<sup>4-1)</sup>。従来の研究では、るつぼ底部に SiO<sub>2</sub> 粉末および Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末を充填してその上部にマグネシウム合金インゴットを設置し加熱することで、溶融マグネシウムと粉末層の SiO<sub>2</sub> の間で反応が生じ、溶融マグネシウムが自発的に浸透する反応浸透法<sup>4-1)</sup>や、粉末冶金法でマグネシウム粉末と SiO<sub>2</sub> 粉末を混合し加熱し、鍛造や押出加工を行うことで、比較的低温な固相反応により複合材料を製造する方法<sup>4-1~7)</sup>が報告されている。また、SiO<sub>2</sub> と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が主成分であるフライアッシュ粉末を用いて、コンポキャスト法により、Mg<sub>2</sub>Si および MgO 強化 AZ91D マグネシウム合金/Flyash 複合材料の製造を試みた例がある<sup>4-8)</sup>。また、SiC 粉末プリフォームへの溶融マグネシウムの自発的浸透を利用したマグネシウム基複合材料の製造において、SiO<sub>2</sub> 粉末を添加することにより、SiO<sub>2</sub> が発熱系浸透剤として検討された報告もある<sup>4-9~11)</sup>。しかしながら、チクソモールディング法によって SiO<sub>2</sub> と溶融マグネシウムの反応を活用した複合化については、検討された例がない。

そこで、本章では、AZ91D マグネシウム合金チップに SiO<sub>2</sub> 粉末を修飾し、SiO<sub>2</sub> 粉末修飾マグネシウム合金チップを原料にチクソモールディング法による射出成形を行った。射出成形機シリンダ内でマグネシウム溶湯と SiO<sub>2</sub> 粉末が in situ 反応を生じることで、Mg<sub>2</sub>Si 粒子と MgO 粒子がマトリックス中に分散すると予想される。得られた射出成形品について組織観察、硬さ測定および引張試験を行い、Mg<sub>2</sub>Si+MgO 粒子分散マグネシウム基複合材料について議論した。

## 4.2. 実験方法

### 4.2.1. 供試材

#### 4.2.1.1. マグネシウム合金チップおよびバインダー

実験に供した AZ91D マグネシウム合金チップは、3.2.1.1.に記載したものをを用いた。バインダーは、2.2.1.2.に記載したものをを用いた。

#### 4.2.1.2. SiO<sub>2</sub> 粉末

SiO<sub>2</sub> 粉末は、平均粒径約 4 μm(純度 99.9%, (株)高純度化学研究所)のものをを用いた。シリコン粉末の SEM 写真を、Fig. 4-1 に示す。また、レーザー回折・散乱式粒子径分布測定装置(マイクロトラック・ベル(株), MT3300EX)により測定した粒度分布について、Fig. 4-2 に示す。

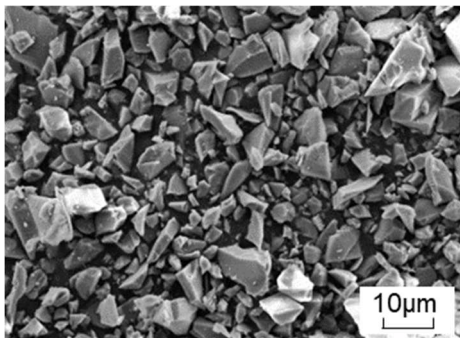


Fig. 4-1 SEM images of SiO<sub>2</sub> powder.

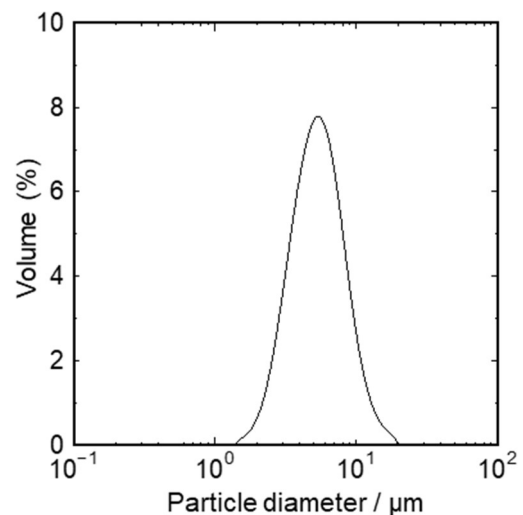


Fig. 4-2 Particle size distribution of SiO<sub>2</sub> powder.

#### 4.2.2. 修飾マグネシウム合金チップ製造方法

マグネシウム合金チップ表面への SiO<sub>2</sub> 粉末修飾は、2.2.2.に記載した方法で行った。脱脂熱処理後の SiO<sub>2</sub> 粉末修飾量(付着量)を測定した結果、SiO<sub>2</sub> 粉末修飾マグネシウム合金チップの SiO<sub>2</sub> 修飾量は 12mass%であった。SiO<sub>2</sub> 粉末修飾マグネシウム合金チップは、未修飾の AZ91D マグネシウム合金チップと混合し、SiO<sub>2</sub> 添加量が 1.0mass%、2.0mass%および 5.1mass%となるよう調整し、チクソモールディング射出成形用原料の原料として用いた。

### 4.2.3. 射出成形

チクソモールディング射出成形は、2.2.3.に記載した方法で行った。5.1mass%SiO<sub>2</sub> 粉末修飾マグネシウム合金チップの成形温度条件について、Table 4-1 に示す。SiO<sub>2</sub> 粉末を添加することで、AZ91D マグネシウム合金チップの成形温度条件とほぼ同じ条件であり、ノズル温度のみを若干高めた。

Table 4-1 Injection molding conditions(°C).

|                          | Movable side mold | Fixed side mold | NH  | H6  | H5  | H4  | H3  | H2  | H1  |
|--------------------------|-------------------|-----------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 5.1mass%SiO <sub>2</sub> | 210               | 210             | 500 | 620 | 630 | 620 | 620 | 560 | 470 |
| AZ91D                    | 210               | 210             | 495 | 620 | 630 | 620 | 620 | 560 | 470 |

### 4.2.4. 射出成形品の評価方法

#### 4.2.4.1. 金属組織観察

金属組織観察については、2.2.4.1.に記載した方法で行った。

#### 4.2.4.2. X線回折(XRD)測定

X線回折については、2.2.4.2.に記載した方法で行った。

#### 4.2.5.3. 機械的性質測定

ビッカース硬さ測定については、2.2.4.3.に記載した方法で行った。引張試験については、2.2.4.4.に記載した方法で行った。

### 4.3. 検討結果および考察

#### 4.3.1. SiO<sub>2</sub> 粉末修飾マグネシウム合金チップ

Fig. 4-3 に本研究で作製した 12mass% SiO<sub>2</sub> 粉末修飾マグネシウム合金チップの SEM 観察結果を示す。マグネシウム合金チップ全面にわたり SiO<sub>2</sub> 粉末が付着していることが確認される (Fig. 4-3(b))。修飾マグネシウム合金チップ表面を拡大した観察像 (Fig. 4-3(c)) では、SiO<sub>2</sub> 粉末の付着状況が観察される。本実験に供した平均粒径約 4 μm の SiO<sub>2</sub> 粉末は粉砕法で製造されており、粒径 10 μm を超える粗大なものも確認されるようにブロードな粒度分布を有するとともに、個々の SiO<sub>2</sub> 粉末は角張った幾何学的な形状を有していた。

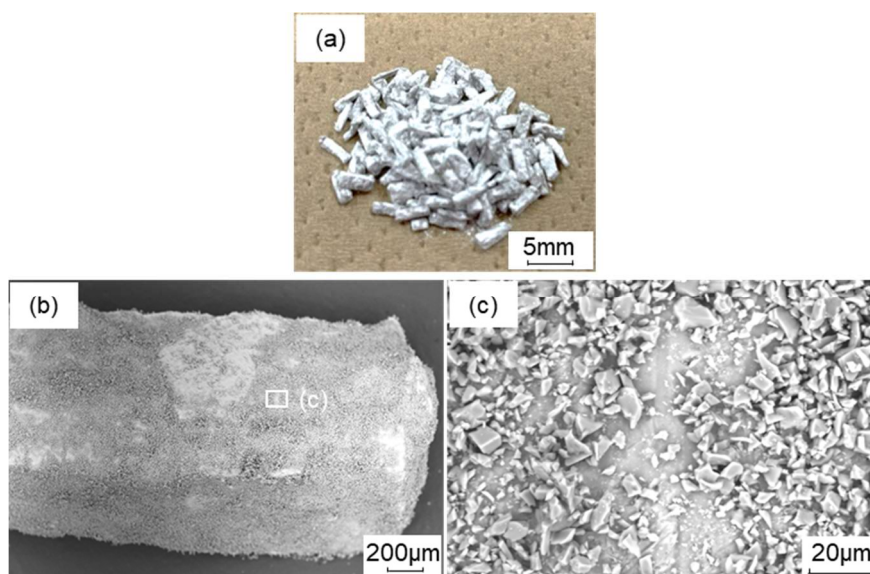


Fig. 4-3 (a) Appearance, (b) Macroscopic and (c) microscopic backscattered electron images of a 12mass%SiO<sub>2</sub> powder coated magnesium chip.

#### 4.3.2. 射出成形品の金属組織に及ぼす SiO<sub>2</sub> 添加の影響

Fig. 4-4 に 12mass%SiO<sub>2</sub> 粉末修飾マグネシウム合金チップ表面の XRD パターンと、AZ91D マグネシウム合金、1.0mass%、2.0mass%および 5.1mass%SiO<sub>2</sub> 添加成形品表面の XRD パターンを示す。

SiO<sub>2</sub> 粉末修飾マグネシウム合金チップの回折パターンは、SiO<sub>2</sub> の回折パターンに加え、AZ91D マグネシウム合金の回折パターン ( $\alpha$ -Mg 相,  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 相) が確認される。5.1mass%SiO<sub>2</sub> 射出添加成形品の回折パターンを AZ91D マグネシウム合金と比較すると、AZ91D マグネシウム合金の回折パターンに加え、 $2\theta = 24.3^\circ$ 、 $27.9^\circ$ 、 $42.9^\circ$ 、 $47.7^\circ$  および

62.4°付近に新たな回折ピークが存在した。Mg<sub>2</sub>Si の多結晶 XRD パターンでは 2θ = 24.22°に 111 回折ピーク、28.11°に 200 回折ピーク、47.50°に 311 回折ピークが生じると予想されることから、Mg<sub>2</sub>Si 相の存在が確認された。また、2θ = 42.9°および 62.4°の回折ピークは MgO の 200 回折ピーク(2θ = 42.9°)および 220 回折ピーク(2θ = 62.3°)と同定された。これら Mg<sub>2</sub>Si 相と MgO 相の回折ピークは、SiO<sub>2</sub> 添加量とともにピーク強度が増大した。一方、SiO<sub>2</sub> 粉末修飾マグネシウム合金チップにみられるような SiO<sub>2</sub> 相の最強ピーク(2θ = 26.64°)や、その他 SiO<sub>2</sub> 相由来の回折ピークは観察されなかった。

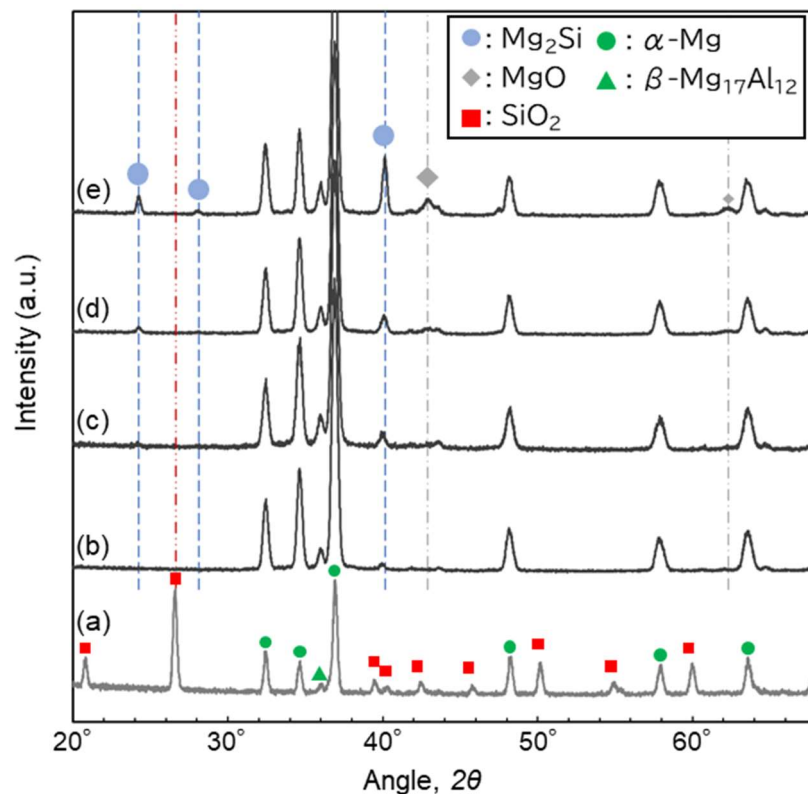


Fig. 4-4 XRD pattern of (a)12mass%SiO<sub>2</sub> powder coated Mg alloy chip surface, (b)AZ91D and the Mg alloy with (c)1.0mass%SiO<sub>2</sub>, (d)2.0mass%SiO<sub>2</sub> and (e)5.1mass%SiO<sub>2</sub>.

Fig. 4-5 に、AZ91D マグネシウム合金、SiO<sub>2</sub> 添加量 1.0mass%、2.0mass%および 5.1mass%における成形品断面の光学顕微鏡写真を示す。AZ91D マグネシウム合金の断面組織(Fig. 4-5(a))などにみられる微細な黒点は凝固収縮に起因する鑄巣と考えられる。SiO<sub>2</sub> 添加の有無、添加量の多寡にかかわらず、すべての射出成形品において同程度の大きさと同程度の頻度の鑄巣が観察された。1.0mass%SiO<sub>2</sub> 添加成形品断面には、薄いグレーと濃いグレーのコントラストを示す異相が均一に分散していることが確認された(Fig. 4-5(b))。薄いグレーの異相は、2.0mass%SiO<sub>2</sub> 添加成形品(Fig. 4-5(c))では、数 μm の大きさで頻度が増える一方、

5.1mass%SiO<sub>2</sub> 添加成形品では、数 μm の微細な形態を示す異相とともに比較的大きな十数 μm の多角形状を示す形態のものも多数確認された(Fig. 4-5(d-1), (d-2))。これら薄いグレーの相は、3.3.2.に記載の Si 粉末修飾マグネシウム合金チップを用いて成形した Mg<sub>2</sub>Si 分散マグネシウム基複合材料でも確認され、数 μm の微細な形態を示す相は共晶 Mg<sub>2</sub>Si と、多角形状の相は初晶 Mg<sub>2</sub>Si と同定された。一方、濃いグレーの異相は SiO<sub>2</sub> 添加量の増加に伴い、個々の大きさは数 μm と変わらず、その頻度が増加していた。濃いグレーの異相は、XRD 分析の結果より、MgO であることが予想される。

5.1mass%SiO<sub>2</sub> 添加成形品では、薄いグレーの異相と濃いグレーの異相の凝集体すなわち、Mg<sub>2</sub>Si と MgO の凝集体が確認された(Fig. 4-5(d-1))。また、5.1mass%SiO<sub>2</sub> 添加成形品では、凝集体の中には 100 μm を超える粗大なものも確認され、このような粗大な凝集体は多層構造を呈しているように観察された(Fig. 4-5(d-2))。

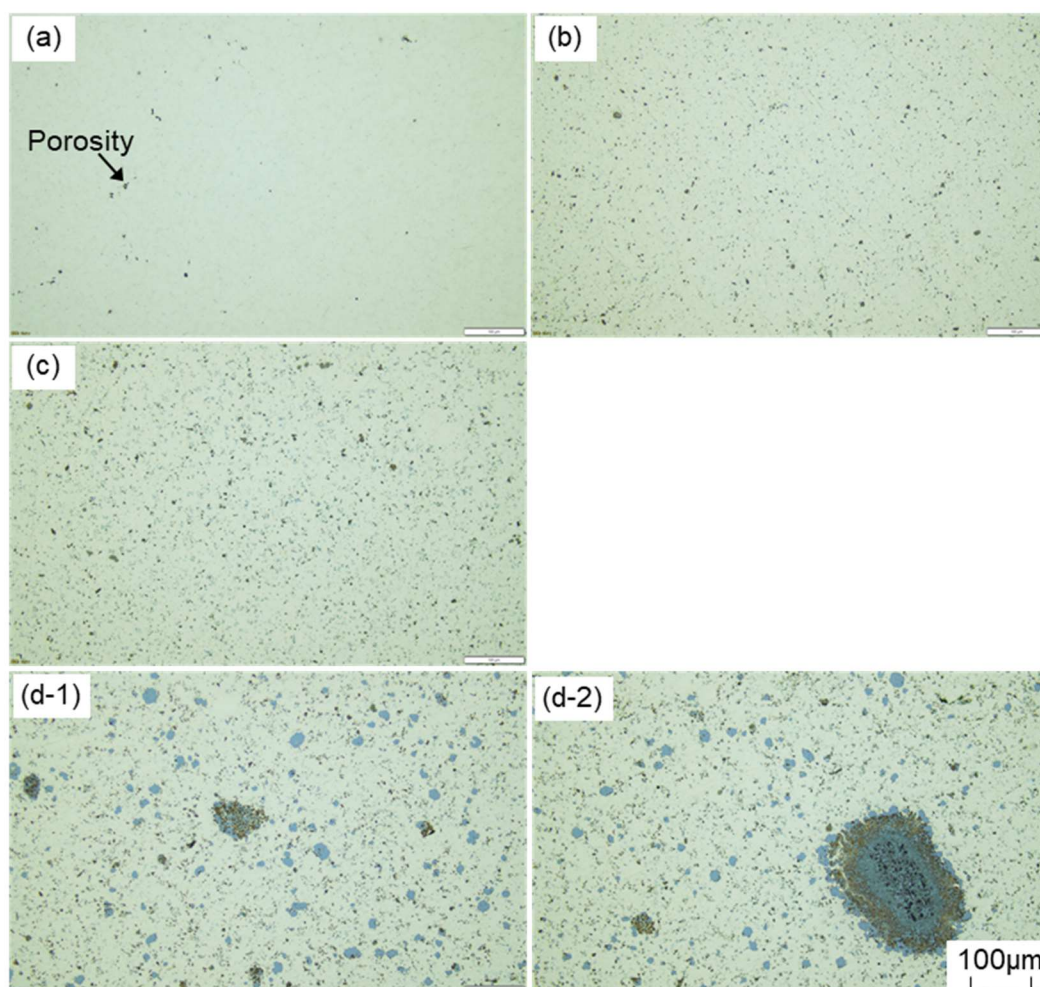


Fig. 4-5 Optical micrographs of (a)AZ91D and the Mg alloy with (b)1.0mass%SiO<sub>2</sub>, (c)2.0mass%SiO<sub>2</sub> and (d)5.1mass%SiO<sub>2</sub>.



Fig. 4-6 に 5.1mass%SiO<sub>2</sub> 添加成形品断面に観察された異相の凝集体について SEM-EDS 分析結果を示す。α-Mg 相と β-Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 相からなるマトリックス組織に加えて、BSE 像で明るいコントラストで多角形状を示す大きさが10 μmを超える Mg<sub>2</sub>Si と、暗いコントラストでひび割れが特徴的な個々の塊として数 μm の MgO が観察された。これらに対し EDS のスポット分析を実施した結果、多角形状を示す Mg<sub>2</sub>Si は原子量比 Mg/Si ≒ 2.0 であり、ひび割れが特徴的な MgO は原子量比 Mg/O ≒ 1.3 となり、簡易定量分析の結果も、相の同定を裏付けるものとなった。

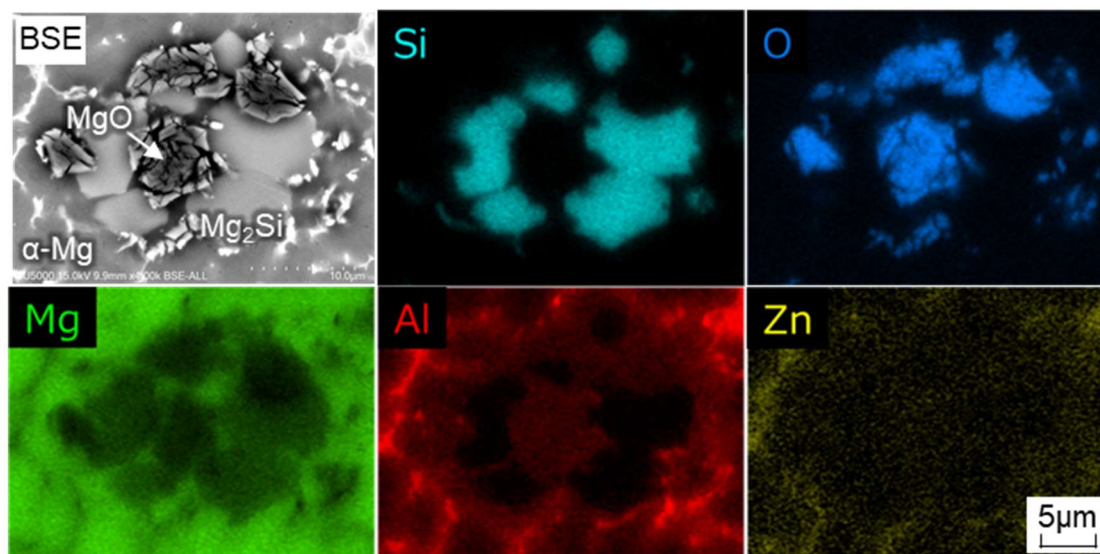


Fig. 4-6 SEM-EDS analysis of the Mg alloy with 5.1mass%SiO<sub>2</sub>.

また、Fig. 4-7 に、5.1mass%SiO<sub>2</sub> 添加成形品断面に観察された粗大な凝集体について SEM-EDS 分析結果を示す。光学顕微鏡で観察されたように(Fig. 4-5(d-2))、粗大な凝集体は多層構造が確認された。各層で EDS スポット分析を実施した結果、外側の層は、Mg<sub>2</sub>Si(原子量比 Mg/Si ≒ 2.3)+MgO(原子量比 Mg/O ≒ 1.4)+マトリックスと同定され、内側の層は、SiO<sub>2</sub>(原子量比 Si/O ≒ 2.0)+マトリックスと同定された。XRD 測定結果では、5.1mass%SiO<sub>2</sub> 添加成形品の XRD パターンに、SiO<sub>2</sub> 相由来の回折パターンは観察されなかった(Fig. 4-4(e))。しかしながら、粗大凝集体の中心には、未反応の SiO<sub>2</sub> の存在が確認された。

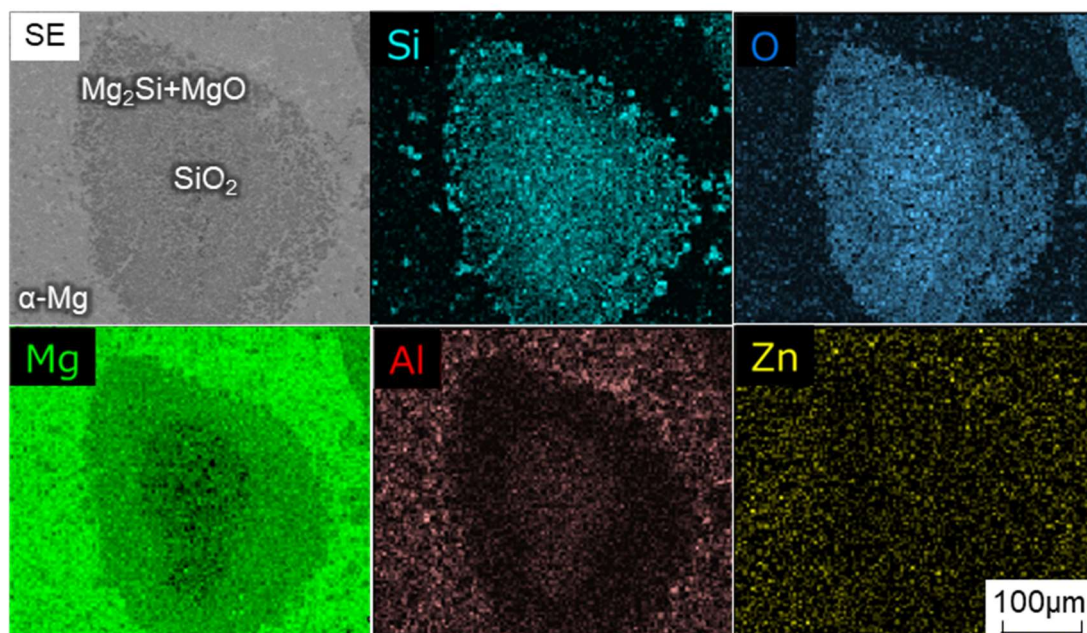


Fig. 4-7 SEM-EDS analysis of the area of agglomerated precipitates in the Mg alloy with 5.1mass%SiO<sub>2</sub>.

Fig. 4-8 に、5.1mass%SiO<sub>2</sub> 添加成形品の STEM-EDS 分析結果を2視野示す。HAADF-STEM 像で明るく、BF-STEM 像で暗いコントラストの組織は、比較的低いマグネシウム濃度と高濃度の酸素濃度の分布が観察され、MgO と同定される。また、元素マップでケイ素の濃化が確認された領域はその形態から初晶 Mg<sub>2</sub>Si と、マグネシウムが濃化している領域は α-Mg 相と、アルミニウムが濃化している領域は β-Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 相と、それぞれ同定される。また、観察視野内において、空隙は存在せず、各相の界面が良好に形成されていることが分かった。

MgO は、個々の塊として数 μm の大ききでひび割れしていることが特徴となるが、MgO のひび割れ内部には、マグネシウムおよびアルミニウムの存在が明瞭であることから、マトリックスが存在するといえる。ひび割れ内部には一部 β-Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 相も確認されることから、α-Mg 相の凝固により生じた残液成分がひび割れ組織内で凝固したと考えられる。ひび割れ状の組織に区切られた各 MgO の領域は、STEM 像で同一方向に配列するような明暗のコントラストが観察された。特に BF-STEM 像は結晶の回折情報を反映するため、コントラストは各結晶粒に対応し、MgO は幅数十 nm、長さ数百 nm の細長い微細結晶の多結晶体であることが推定される。また、ひび割れ状の組織で区切られた各 MgO 領域内においては、微細結晶が同一の方向に伸長しており、また、おおむね放射状の配列となっていることがわかる。

一方、初晶 Mg<sub>2</sub>Si と同定される領域は、STEM 像では単色のコントラストを示し、Mg<sub>2</sub>Si の単結晶もしくは粗大結晶である可能性を示唆している。3.3.2. の Si 粉末修飾マグネシウム合金チツ



プを用いて成形した  $Mg_2Si$  分散マグネシウム基複合材料においても、初晶  $Mg_2Si$  は溶湯から析出したことが示唆され、本結果もそれを裏付けるものとなった。

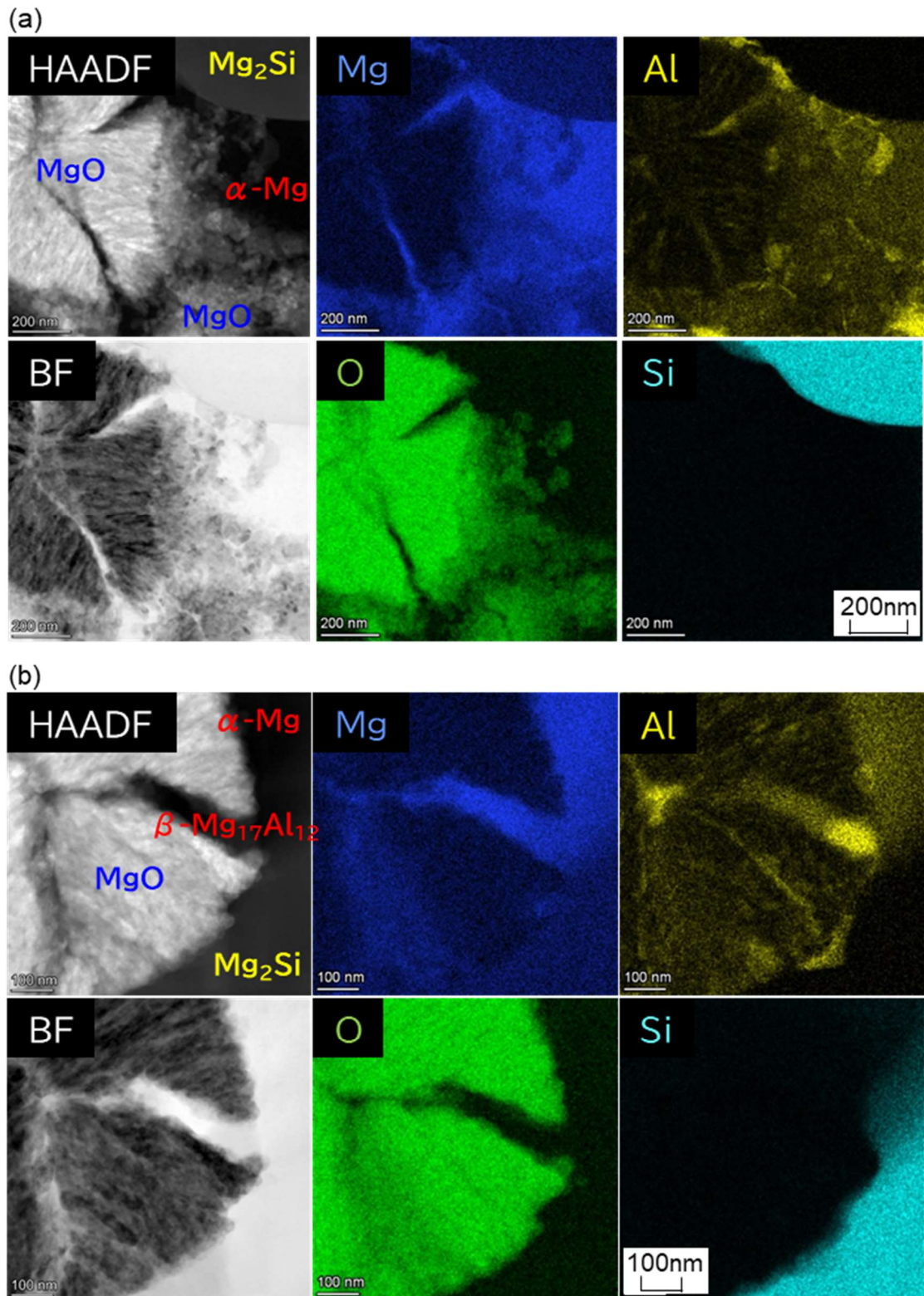


Fig. 4-8 STEM-EDS analysis of the Mg alloy with 5.1mass%SiO<sub>2</sub>.

### 4.3.3. 金属組織形成過程についての考察

成形品断面の組織観察により、以下のような結果が得られた。(a)添加した  $\text{SiO}_2$  粉末は、 $\text{Mg}_2\text{Si}$ と  $\text{MgO}$  に反応していること。(b) $\text{MgO}$  は、大きさは数  $\mu\text{m}$  でマクロ的にはひび割れが確認され、ひび割れ状の組織に区切れた各  $\text{MgO}$  の領域は、幅数十 nm、長さ数百 nm の細長い微細結晶の多結晶体であり、伸長した微細結晶は同一の方向でマクロ的にはおおむね放射状の配列となっていること。(c) $\text{Mg}_2\text{Si}$  は、数  $\mu\text{m}$  の微細な形態を示す相は共晶と、多角形状の相は初晶であり、初晶  $\text{Mg}_2\text{Si}$  は単結晶もしくは粗大結晶であり、溶湯から析出したと推定されること。すなわち、マグネシウム溶湯と  $\text{SiO}_2$  の in situ 反応により生成される  $\text{Mg}_2\text{Si}$  と  $\text{MgO}$  は、チクソモーディング射出成形機のシリンダ内および射出後の金型での凝固過程において、生成過程が異なっていることが示唆された。そこで、推察した射出成形品の金属組織形成過程について、Fig. 4-9 に示す。

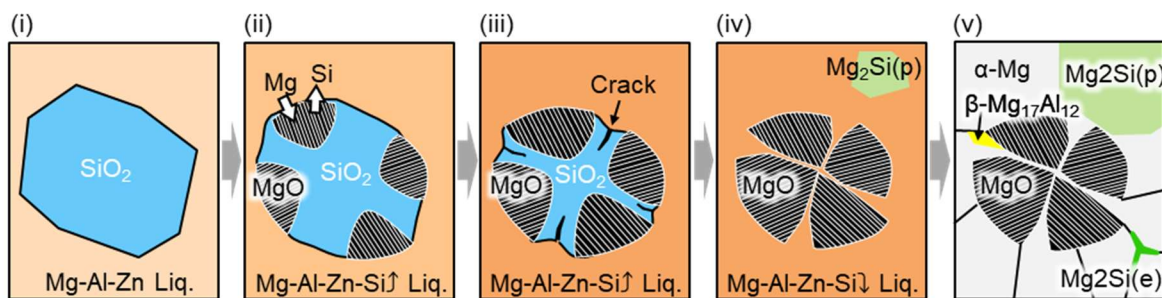


Fig. 4-9 Schematic diagram of the microstructure formation process.

“ $\alpha$ ”, “ $\beta$ ”, “ $\text{Mg}_2\text{Si}(\text{p})$ ” and “ $\text{Mg}_2\text{Si}(\text{e})$ ” represent  $\alpha$ -Mg phase,  $\beta$ - $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  phase,  $\text{Mg}_2\text{Si}$ (primary crystal) and  $\text{Mg}_2\text{Si}$ (eutectic crystal) respectively.

(i)成形機シリンダ内での加熱および攪拌によって、マグネシウム合金チップが溶解し、付着している  $\text{SiO}_2$  粉末はマグネシウム溶湯中に分散され、角張った幾何学的な形状を有する  $\text{SiO}_2$  粉末とマグネシウム溶湯が接触する。

(ii)  $\text{SiO}_2$  粉末の表面から、溶湯中のマグネシウムは内部に拡散し、逆に  $\text{SiO}_2$  粉末のケイ素は溶湯中に溶出する。この拡散により、 $\text{SiO}_2$  粉末表面から  $\text{SiO}_2$  の酸素とマグネシウムが反応し  $\text{MgO}$  が生成され、 $\text{SiO}_2$  粉末周囲の溶湯中の Si 濃度は増加していく。反応は、 $\text{SiO}_2$  粉末の表面の複数点(もしくは面)から進行し、表面から粒子内部へ向かって伸長するように  $\text{MgO}$  微結晶が成長し、同一方向の微結晶粒を含む一つの領域となる。

(iii) $\text{SiO}_2$  から  $\text{MgO}$  が生成する際には、僅かながら体積減少をとまなうため(-0.7vol.%)、 $\text{MgO}$  へと反応した領域は、元の  $\text{SiO}_2$  の領域よりも体積が縮小する。 $\text{MgO}$  微結晶の粒成長があ

る程度進行すると、反応による体積変化が無視できないものとなり、同一方向の微結晶粒を含む領域と領域の間に、微細なクラックが入り始める。

(iv)クラックにより表面積が大きくなると、マグネシウムの $\text{SiO}_2$ 内部への拡散と、ケイ素の溶湯への溶出がさらに加速され、最終的には、それぞれの領域において $\text{MgO}$ 微結晶の粒成長がぶつかる元の $\text{SiO}_2$ 粉末中心部付近で $\text{SiO}_2$ の酸素がすべて消費され、 $\text{SiO}_2$ 粉末は $\text{MgO}$ となる。この反応により生じた $\text{MgO}$ は、マクロ的にはひび割れており、ひび割れ状の組織に区切れた各 $\text{MgO}$ の領域は、同一方向に成長した $\text{MgO}$ 微結晶からなり、その成長方向はマクロ的にはおおむね放射状の配列となる。

一方、溶湯中に溶出した $\text{Si}$ により、溶湯中の $\text{Si}$ 濃度が共晶点を超えると $\text{Mg}_2\text{Si}$ を晶出する。 $\text{Mg-Si}$ 二元系の場合、初晶 $\text{Mg}_2\text{Si}$ は共晶点(1.34mass% $\text{Si}$ )を上回る過共晶条件において生じる。本複合材料は $\text{Mg-Al-Zn-Si-O}$ 系を主成分とする複雑系のため、 $\text{Mg-Si}$ 二元系を直接的に適用することはできないが、5.1mass% $\text{SiO}_2$ 添加成形品の組織においてのみ初晶 $\text{Mg}_2\text{Si}$ の存在が存在したことから、 $\text{SiO}_2$ 添加量2.0mass%と5.1mass%との間に $\text{Mg-Si}$ 系に関する共晶条件が存在すると推測できる。

(v)凝固段階において、 $\text{MgO}$ のひび割れ間の領域は、凝固中の残液成分が毛細管現象により流入する。このため、残液成分に含まれる $\text{Al}$ などの元素が濃化しやすい傾向にある。一方、溶湯中に溶出した $\text{Si}$ は、初晶 $\text{Mg}_2\text{Si}$ とともに、 $\alpha\text{-Mg}$ 相の結晶粒界に共晶 $\text{Mg}_2\text{Si}$ として凝固する。

このような形成過程を経ると仮定すると、最終の射出成形品の金属組織において、ひび割れを有する個々の塊としての $\text{MgO}$ は、添加した $\text{SiO}_2$ 粉末径に依存することが推測され、また、初晶 $\text{Mg}_2\text{Si}$ は、前章のシリコン粉末添加と同じように、液相から晶出したと推測される。

#### 4.3.4. 射出成形品の機械的性質に及ぼす $\text{SiO}_2$ 添加の影響

Fig. 4-10に射出成形品のビッカース硬さに対する $\text{SiO}_2$ 添加の影響を示す。成形品断面の硬さは、 $\text{SiO}_2$ の添加量が増加するにつれて増加した。 $\text{Mg}_2\text{Si}$ および $\text{MgO}$ の増加にともなって硬さが増加したと考えられる。

射出成形品の引張試験で得られた耐力、引張強さ、伸びおよびヤング率に及ぼす $\text{SiO}_2$ 添加の影響をそれぞれ、Fig. 4-11およびFig. 4-12に示す。耐力、引張強さおよびヤング率は、 $\text{SiO}_2$ 添加量の増加にともない増加する傾向を示した。一方、伸びは著しく減少した。

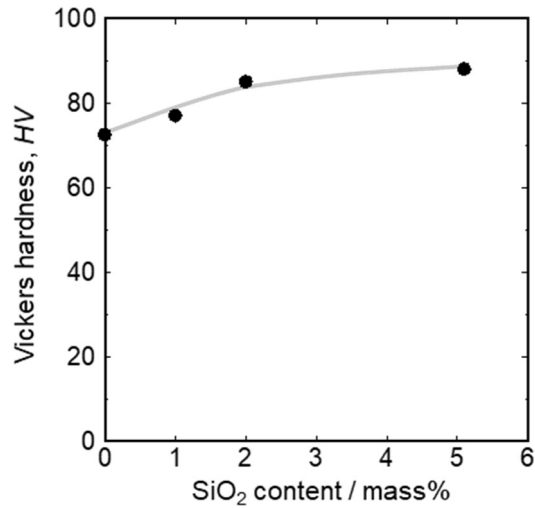


Fig. 4-10 Effect of SiO<sub>2</sub> addition on Vickers hardness.

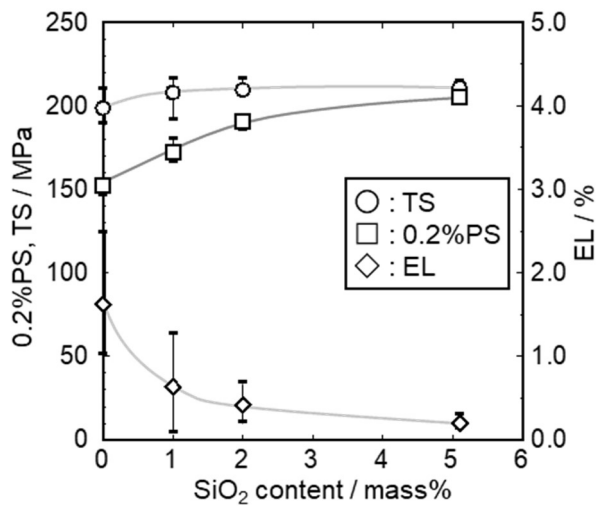


Fig. 4-11 Effect of SiO<sub>2</sub> addition on mechanical properties. (0.2% proof stress (0.2%PS), tensile strength (TS) and elongation (EL)).

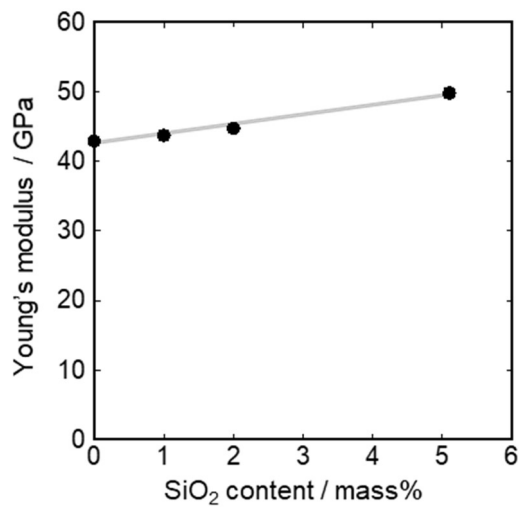


Fig. 4-12 Effect of SiO<sub>2</sub> addition on Young's modulus.

射出成形品において、マトリックス、 $Mg_2Si$  および  $MgO$  の各相間の界面は、空隙が存在しない良好な界面形成がなされており、耐力、引張強さおよびヤング率は硬質粒子を含む複合材料としての挙動を示したと考えられる。すなわち、 $Mg_2Si$  および  $MgO$  の堆積比率の増加による第二相粒子の存在およびそれに伴う  $\alpha$ -Mg 相の結晶粒微細化強化により耐力が増加したと推測される。一方、強度と延性を支配する  $\alpha$ -Mg 相の加工硬化および破壊強度は変化せず、延性が低下したと考えられる。

前章において、Si 添加によるヤング率の向上を示した。Si および  $SiO_2$  のそれぞれの添加において、5mass% 添加時のヤング率向上の概算値は、Si 添加:約 3.2GPa、 $SiO_2$  添加:約 6.5GPa となる。すなわち、ヤング率に及ぼす影響は  $SiO_2$  添加の方がより大きいことを示している。これらの粉末を添加すると、成形機シリンダにおける in situ 反応により、Si では  $Mg_2Si$  が析出、 $SiO_2$  では  $Mg_2Si$  および  $MgO$  が析出する。Si および  $SiO_2$  をそれぞれ 5mass% 添加した際に、すべて理想的な in situ 反応した場合の析出相の割合を、Table 4-2 に示す。異種の物質添加を比較検討する際、添加体積率も重要となる。Si と  $SiO_2$  のそれぞれの密度は、Si:2.3g/cm<sup>3</sup>、 $SiO_2$ :2.65g/cm<sup>3</sup> であり、 $SiO_2$  の方が密度は大きく、添加体積率としては小さくなる。同様に、 $SiO_2$  添加の方が反応生成相の総体積率が若干少なく、Si に対し  $Mg_2Si$  の体積率は約半分であり、その代わり  $MgO$  が 3.5vol.% 析出している計算結果となった。

$Mg_2Si$  のヤング率は 108GPa<sup>4-12)</sup>、 $MgO$  のヤング率は 267GPa<sup>4-13)</sup> であり、 $Mg_2Si$  よりも大きなヤング率を有する  $MgO$  が存在することで、ヤング率に及ぼす影響は  $SiO_2$  添加の方がより大きいと考えられる。

Table 4-2 Calculated rate of reaction precipitates.

| Addition powder |          | Reaction precipitates |          |               |
|-----------------|----------|-----------------------|----------|---------------|
|                 |          | $Mg_2Si$              | $MgO$    | Matrix(AZ91D) |
| Si              | 5.0wt.%  | 13.7wt.%              | -        | 86.3wt.%      |
|                 | 3.9vol.% | 12.6vol.%             | -        | 87.4vol.%     |
| $SiO_2$         | 5.0wt.%  | 6.4wt.%               | 6.7wt.%  | 86.9wt.%      |
|                 | 3.5vol.% | 6.0vol.%              | 3.5vol.% | 90.4vol.%     |

#### 4.4. 結言

本章では、 $\text{SiO}_2$  粉末修飾マグネシウム合金チップを原料としてチクソモールディング法による射出成形を行った。得られた射出成形品について、金属組織および機械的性質を調査した。

成形品断面観察の結果、マグネシウム合金マトリックス中に  $\text{Mg}_2\text{Si}$  粒子および  $\text{MgO}$  粒子が分散していることを確認した。STEM-EDS 分析結果より、マグネシウム合金マトリックスと  $\text{Mg}_2\text{Si}$  粒子および  $\text{MgO}$  粒子は、空隙が存在しない良好な界面を形成していることが分かった。金属組織の形成過程として、成形機シリンダおよび金型内で、 $\text{SiO}_2$  粉末の酸素と溶湯のマグネシウムが in situ 反応し、粉末表面から内部に向かって  $\text{MgO}$  が生成すると同時に、 $\text{Si}$  は溶湯中に溶解し、新たに  $\text{Mg}_2\text{Si}$  として析出する反応が進行したと推定される。 $\text{SiO}_2$  添加に伴い、硬さ、ヤング率、耐力および引張強さは増加し、伸びは減少した。

本検討結果は、チクソモールディング法によって  $\text{SiO}_2$  粉末が添加可能であり、 $\text{Mg}_2\text{Si}$  および  $\text{MgO}$  粒子が分散したマグネシウム基複合材料の製造が可能であることを示している。また、射出成形品の金属組織形成において、 $\text{Mg}_2\text{Si}$  粒子と  $\text{MgO}$  粒子は、成形機シリンダ内および金型での in situ 反応過程で、それぞれ違う経路により形成されていることが推定できたことは、学術的にも興味深い現象である。

## 参考文献

- 4-1. M. Kobayashi, Y. Yamada and N. Kanatake: J. JILM 61 (2011) 310-315.
- 4-2. K. Kondoh and T. Luangvaranunt: Mater. Trans. 44 (2003) 2468-2474.
- 4-3. K. Kondoh, R. Tsuzuki, W. Du and T. Aizawa: Transactions of MRS of Japan 29(2004) 1961-1964.
- 4-4. K. Kondoh, R. Tuzuki, W. Du and S. Kamado: Materia Japan 43(2004) 275-280.
- 4-5. K. Kondoh: J. JILM 54(2004) 187-191.
- 4-6. K. Kondoh, H. Oginuma, J. Umeda and T. Umeda: Mater. Trans. 46(2005) 2586-2491
- 4-7. Xiaoling Fu, RiQiu Deng, XiangBin Kong, Gururaj Parande, Jisong Hu, Ping Peng, Zhiguang Zhu, BinQing Shi, Gang Wang, Manoj Gupta, Robert O. Ritchie: Acta Materialia 230(2022) 117840
- 4-8. Zhiqiu Huang and Sirong Yu: Journal of Alloys and Compounds 509(2011) 311-315
- 4-9. H. Kaneda and T. CHOH: J. JILM 45(1995) 321-326.
- 4-10. H. Kaneda and T. CHOH: J. JILM 45(1996) 537-542.
- 4-11. H. Kaneda and T. CHOH: J. JILM 46(1995) 321-326.
- 4-12. Yingmin Li, Tianyu Ma, Yuyan Ren, Tongyu Liu and Xue Zou: Mater. Res. Express 7(2020), 036533
- 4-13. T. Nishida, N. Yoshifuji and T. Nishikawa: J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy 33(1985) 257-261.





## 5. Mg<sub>2</sub>Si+MgO 分散マグネシウム基複合材料(シリカナノ粒子添加)

### 5.1. 緒言

第4章で、AZ91D マグネシウム合金チップにマイクロメートルオーダーの SiO<sub>2</sub> 粉末を修飾し、SiO<sub>2</sub> 粉末修飾マグネシウム合金チップを原料にチクソモールディング法による射出成形を行った。射出成形機シリンダ内でマグネシウム溶湯と SiO<sub>2</sub> 粉末が in situ 反応を生じることで、Mg<sub>2</sub>Si 粒子と MgO 粒子がマトリックス中に分散した。射出成形品中の金属組織において、ひび割れを有する個々の塊としての MgO は、添加した SiO<sub>2</sub> 粉末を置換するような生成反応を示し、初晶 Mg<sub>2</sub>Si は、液相から晶出したと推測された。ここで非常に興味深いのが、シリンダ内および金型での凝固課程において、Mg<sub>2</sub>Si 粒子と MgO 粒子の形成過程が異なるという点である。そこで、SiO<sub>2</sub> 添加についてさらに深く考察するため、より微細なナノメートルオーダーのシリカ粒子を添加することを検討した。シリカナノ粒子を添加するために、シリカナノ粒子を溶媒にコロイド状に分散させたコロイダルシリカを用いた。コロイダルシリカは、1925 年に合成されて以来、多くの研究者により製造法、物性および用途開発が行われ、半導体用研磨剤や液晶ディスプレイ用絶縁膜等のナノテク分野での利用が広がっている<sup>5-1)</sup>。

本章では、AZ91D マグネシウム合金チップとコロイダルシリカを混合し、溶媒を揮発させることで、マグネシウム合金チップ表面にシリカナノ粒子を修飾した。シリカナノ粒子修飾マグネシウム合金チップを原料にチクソモールディング法による射出成形を行い、得られた射出成形品について組織観察、硬さ測定および引張試験を行い、添加した SiO<sub>2</sub> の粒径の違いによる金属組織への影響について議論した。

## 5.2. 実験方法

### 5.2.1. 供試材

#### 5.2.1.1. マグネシウム合金チップ

実験に供した AZ91D マグネシウム合金チップは、3.2.1.1.に記載したものをを用いた。

#### 5.2.1.2. コロイダルシリカ(シリカナノ粒子)

コロイダルシリカは、イソプロピルアルコール分散シリカゾル(日産化学株式会社, IPA-ST-L, SiO<sub>2</sub>30%, 粒子径 40~50nm, 粘度 1.0~10.0Pa·s, 水分 1%以下)を用いた。

### 5.2.2. 修飾マグネシウム合金チップ製造方法

マグネシウム合金チップ表面へのシリカナノ粒子の修飾は、Fig. 5-1 に示す次の手順で行った。

- (i) ステンレス鋼製容器中でマグネシウム合金チップ、コロイダルシリカを混合する。
- (ii) 随時振盪を加えつつ加熱し、溶媒を揮発させながら、徐々にマグネシウム合金チップ表面にシリカナノ粒子を修飾する。加熱および振盪は溶媒がすべて蒸発するまで継続する。
- (iii) シリカナノ粒子修飾マグネシウム合金チップを、大気雰囲気下 473K で 1h 加熱する。

得られた熱処理後のシリカナノ粒子修飾マグネシウム合金チップについて、シリカナノ粒子の修飾量(付着量)を測定した。修飾量は、数 g の修飾マグネシウム合金チップをアセトン中で超音波洗浄を行うことで修飾粒子を脱離させ、その前後の質量測定により算出した。測定の結果、投入コロイダルシリカの部数を変化させることで、シリカナノ粒子修飾量として、1.4mass%、2.1mass%、4.0mass% および 6.8mass%の修飾マグネシウム合金チップが得られ、チクソモルディング射出成形用原料とした。以降、図表では、シリカナノ粒子を nSiO<sub>2</sub>と表記する。

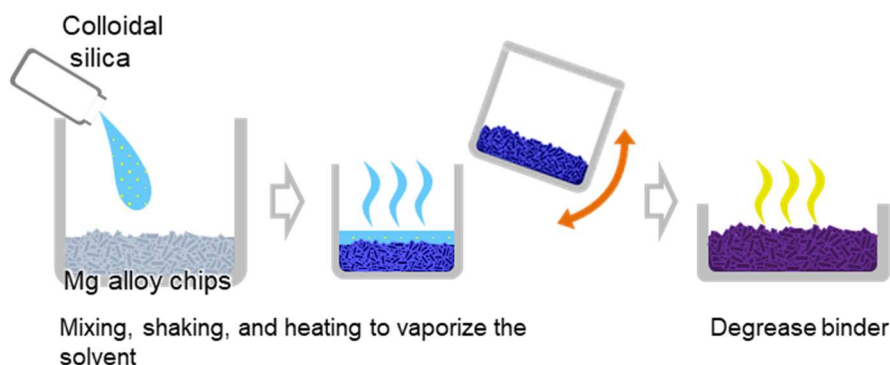


Fig. 5-1 Coating process for Mg alloy chips.

### 5.2.3. 射出成形

チクソモールディング射出成形は、2.2.3.に記載した方法で行った。6.8mass%シリカナノ粒子修飾マグネシウム合金チップの成形温度条件について、Table 5-1 に示す。シリカナノ粒子を添加することで、AZ91D マグネシウム合金チップの成形温度条件と比較し、バレル温度は若干低めの温度に設定し、ノズル温度は若干高めた温度条件とした。

Table 5-1 Injection molding conditions(°C).

|                           | Movable side mold | Fixed side mold | NH  | H6  | H5  | H4  | H3  | H2  | H1  |
|---------------------------|-------------------|-----------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 6.8mass%nSiO <sub>2</sub> | 210               | 210             | 505 | 610 | 620 | 610 | 610 | 550 | 470 |
| AZ91D                     | 210               | 210             | 495 | 620 | 630 | 620 | 620 | 560 | 470 |

### 5.2.4. 射出成形品の評価方法

#### 5.2.4.1. 金属組織観察

金属組織観察については、2.2.4.1.に記載した方法で行った。

#### 5.2.4.2. X線回折(XRD)測定

X線回折については、2.2.4.2.に記載した方法で行った。

#### 5.2.4.3. 機械的性質測定

ビッカース硬さ測定については、2.2.4.3.に記載した方法で行った。引張試験については、2.2.4.4.に記載した方法で行った。

### 5.3. 検討結果および考察

#### 5.3.1. シリカナノ粒子修飾マグネシウム合金チップ

Fig. 5-2 に本研究で作製した 6.8mass%シリカナノ粒子修飾マグネシウム合金チップの外観および SEM 観察結果を示す。シリカナノ粒子は、マグネシウム合金チップ全面にわたり、薄膜として付着していた。また、シリカナノ粒子がマグネシウム合金チップから脱落する際は、ある程度の大きさの凝集体で剥がれ落ちることが分かった。コロイダルシリカは 40~50nm ほどの一次粒子で溶媒中に分散している。乾燥すると、表面の OH 基が脱水縮合しシラノール結合する。これによりアモルファスの  $\text{SiO}_2$  ガラスとなり Mg チップに付着すると考えられる。

Fig. 5-3 に 6.8mass%シリカナノ粒子修飾マグネシウム合金チップ表面の XRD パターンを示す。AZ91D マグネシウム合金由来の  $\alpha$ -Mg および  $\beta$ - $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  の回折ピークが確認され、 $2\theta = 22^\circ$  付近にブロードな回折パターンが確認される。このブロードな回折パターンは、アモルファスシリカで得られた回折パターンと同じであり<sup>5-2)</sup>、非晶質のアモルファスの  $\text{SiO}_2$  ガラスであると同定される。

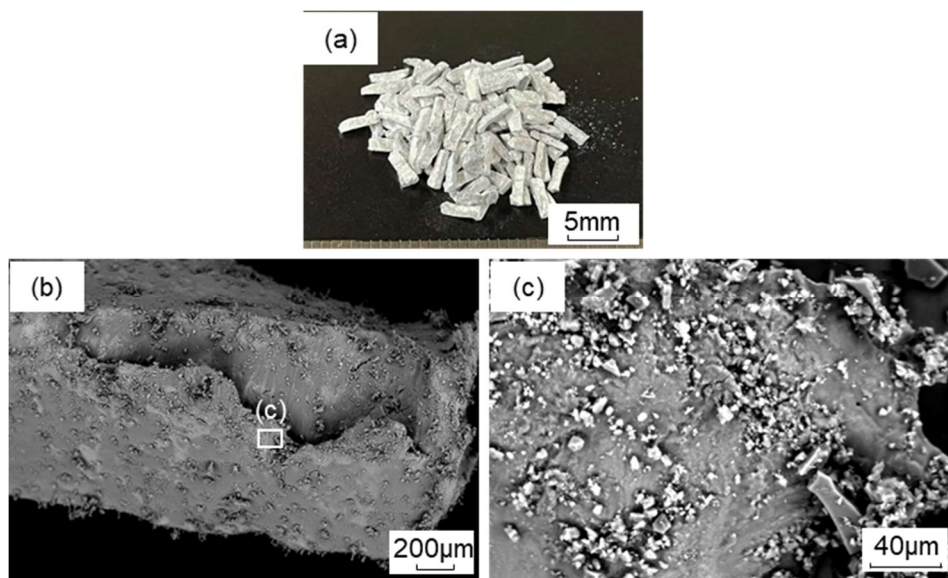


Fig. 5-2 (a) Appearance, (b) Macroscopic and (c) microscopic backscattered electron images of a 6.8mass% $\text{SiO}_2$  powder coated magnesium chip.

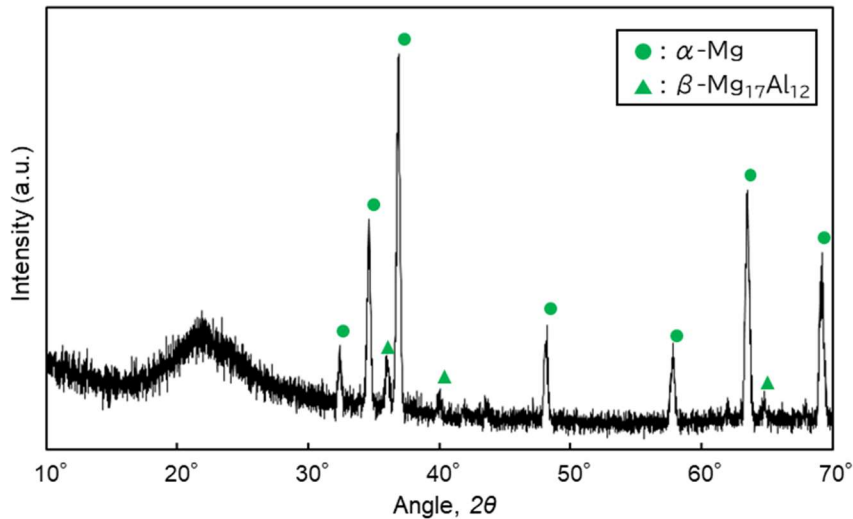


Fig. 5-3 XRD pattern of 6.8mass% $\text{SiO}_2$  coated Mg alloy chip surface.

### 5.3.2. 射出成形品の金属組織に及ぼすシリカナノ粒子添加の影響

Fig. 5-4 に 6.8mass%シリカナノ粒子添加成形品表面の XRD パターンを示す。得られた回折ピークは、前章の Fig. 4-4 で得られた、5.1mass% $\text{SiO}_2$  添加成形品とほぼ同様な回折パターンであり、 $\text{Mg}_2\text{Si}$  相と  $\text{MgO}$  相の回折ピークが出現した。シリカナノ粒子修飾マグネシウム合金チップ表面で測定されたアモルファスシリカに由来する  $2\theta = 22^\circ$  付近のブロードな回折パターンは確認されず、 $\text{SiO}_2$  相由来の回折ピークも観察されなかった。

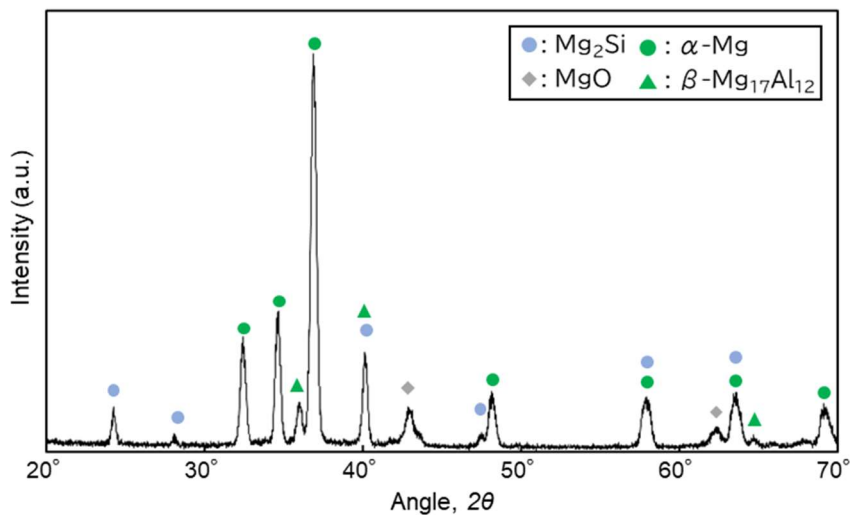


Fig. 5-4 XRD pattern of the Mg alloy with 6.8mass% $\text{SiO}_2$ .

Fig. 5-5 に、AZ91D マグネシウム合金、シリカナノ粒子添加量 1.4mass%、2.1mass%、4.0mass%および 6.8mass%における成形品断面の光学顕微鏡写真を示す。

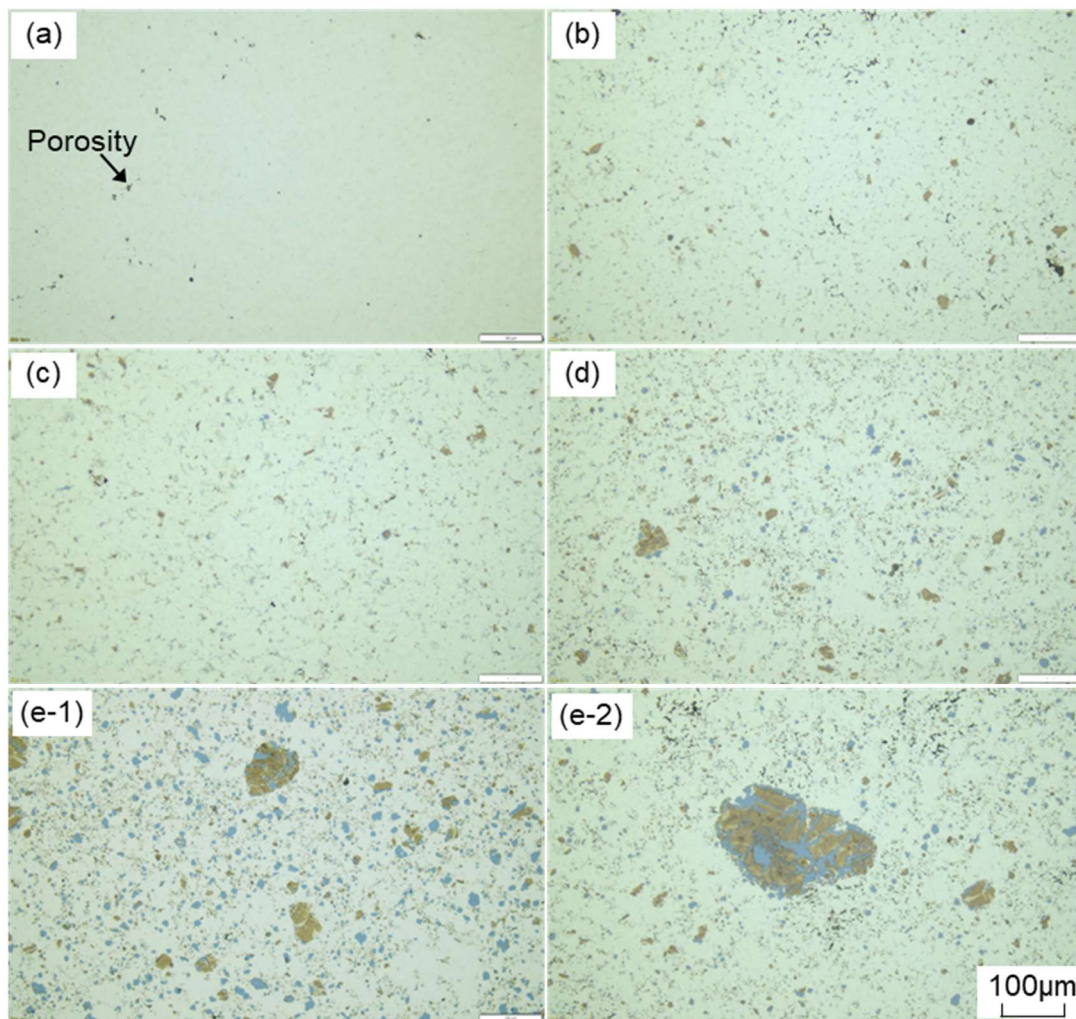


Fig. 5-5 Optical micrographs of (a)AZ91D and the Mg alloy with (b)1.4mass% $\text{nSiO}_2$ , (c)2.1mass% $\text{nSiO}_2$ , (d)4.0mass% $\text{nSiO}_2$  and (e)6.8mass% $\text{nSiO}_2$ .

1.4mass%シリカナノ粒子添加成形品断面には、薄いグレーの  $\text{Mg}_2\text{Si}$  と、濃いグレーの  $\text{MgO}$  が均一に分散しており(Fig. 5-5(b))、添加量が増えるとともに、その頻度が増えていた。 $\text{Mg}_2\text{Si}$  粒子と  $\text{MgO}$  粒子が分散した組織は、Fig. 4-5と同様であった。また、4.0mass%シリカナノ粒子添加成形品では、十数  $\mu\text{m}$ の多角形状を示す初晶  $\text{Mg}_2\text{Si}$  が確認されるとともに、数十 $\mu\text{m}$ 以上の粗大な  $\text{MgO}$  粒子群および数十 $\mu\text{m}$ 以上の粗大な  $\text{MgO}$  粒子群と  $\text{Mg}_2\text{Si}$  粒子を含む凝集体も観察された(Fig. 5-5(d), (e))。この粗大な  $\text{MgO}$  粒子群は、前章のマイクロメートルオーダーの  $\text{SiO}_2$  粉末を添加した金属組織には存在しなかったものである。100 $\mu\text{m}$  を超える大きさの凝集体も、6.9mass%シリカナノ粒子添加成形品で観察された。しかしながら、前章の 5.1mass% $\text{SiO}_2$



添加成形品で観察された多層構造(Fig. 4-5(d-2), 4-7)は呈していなかった(Fig. 5-5(e-2))。

Fig. 5-6 に、6.8mass%シリカナノ粒子添加成形品断面に観察された粗大な凝集体について SEM-EDS 分析結果を示す。前章の粗大な凝集体の多層構造(Fig. 4-5(d-2), Fig. 4-7)は確認されず、粗大な MgO が存在し、MgO の隙間に Mg<sub>2</sub>Si が存在する。

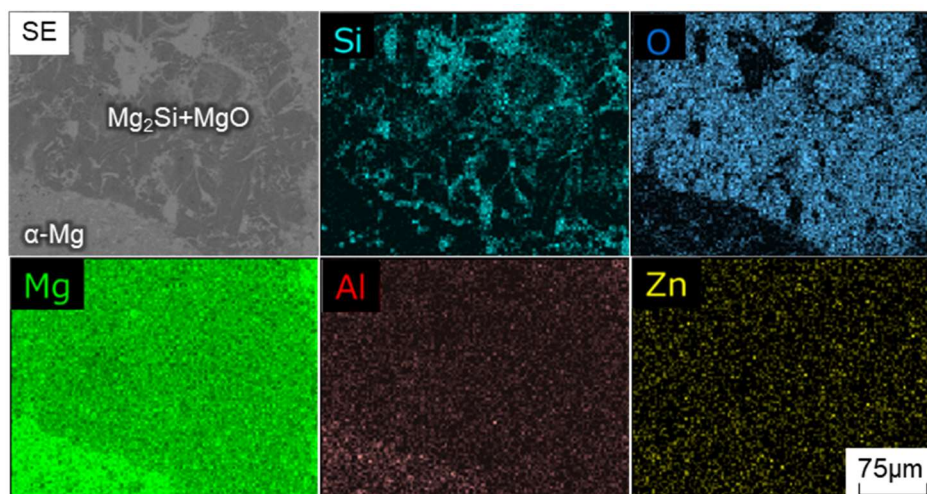


Fig. 5-6 SEM-EDS analysis of the area of agglomerated precipitates in the Mg alloy with 6.8mass% $\text{SiO}_2$ .

Fig. 5-7 に、6.8mass%シリカナノ粒子添加成形品の STEM-EDS 分析結果を示す。Fig. 5-7(b)は、Fig. 5-7(a)の一部を拡大し撮影したものである。この視野で観察しているものは、Fig. 5-6(d), (e)で観察された数 $\mu\text{m}$  から数十 $\mu\text{m}$ の粗大な MgO 粒子群の一部であると考えられる。光学顕微鏡で観察された粗大な MgO 粒子群は、STEM 観察の結果、50nm 程度のそれぞれ独立した微細な MgO ナノ粒子が凝集したものであることが分かった(Fig. 5-7(b))。これらの MgO ナノ粒子は、マグネシウム合金チップに修飾したコロイダルシリカの粒子径 40~50nm とほぼ同じ大きさであった。このことは、4.3.3.で考察したマイクロメートルオーダーの  $\text{SiO}_2$  粉末修飾マグネシウム合金チップを射出成形し得られた成形品の金属組織形成過程と同様な現象が、シリカナノ粒子添加においても生じていることを示している。すなわち、シリカナノ粒子の表面からケイ素が溶湯中に溶出し、逆に溶湯中のマグネシウムはシリカナノ粒子内部に拡散する。この拡散により、シリカナノ粒子表面から  $\text{SiO}_2$  の酸素とマグネシウムが反応し MgO が生成される。MgO の粒径は、元となったシリカナノ粒子とほぼ同じ大きさになる。しかしながら、シリカナノ粒子の場合、初期粒径があまりにも小さいため、Fig. 4-8 で観察された MgO 粒子内の放射状の微細組織は観察されず、ほぼ単結晶のコントラストが得られた。マグネシウム合金チップにアモルファスの  $\text{SiO}_2$

ガラスとして固着したもの、すなわちシリカナノ粒子の凝集が、成形機のスクリー等でも分断されず、成形体の中に分散したため、MgO ナノ粒子の凝集が生じたと考えられる。

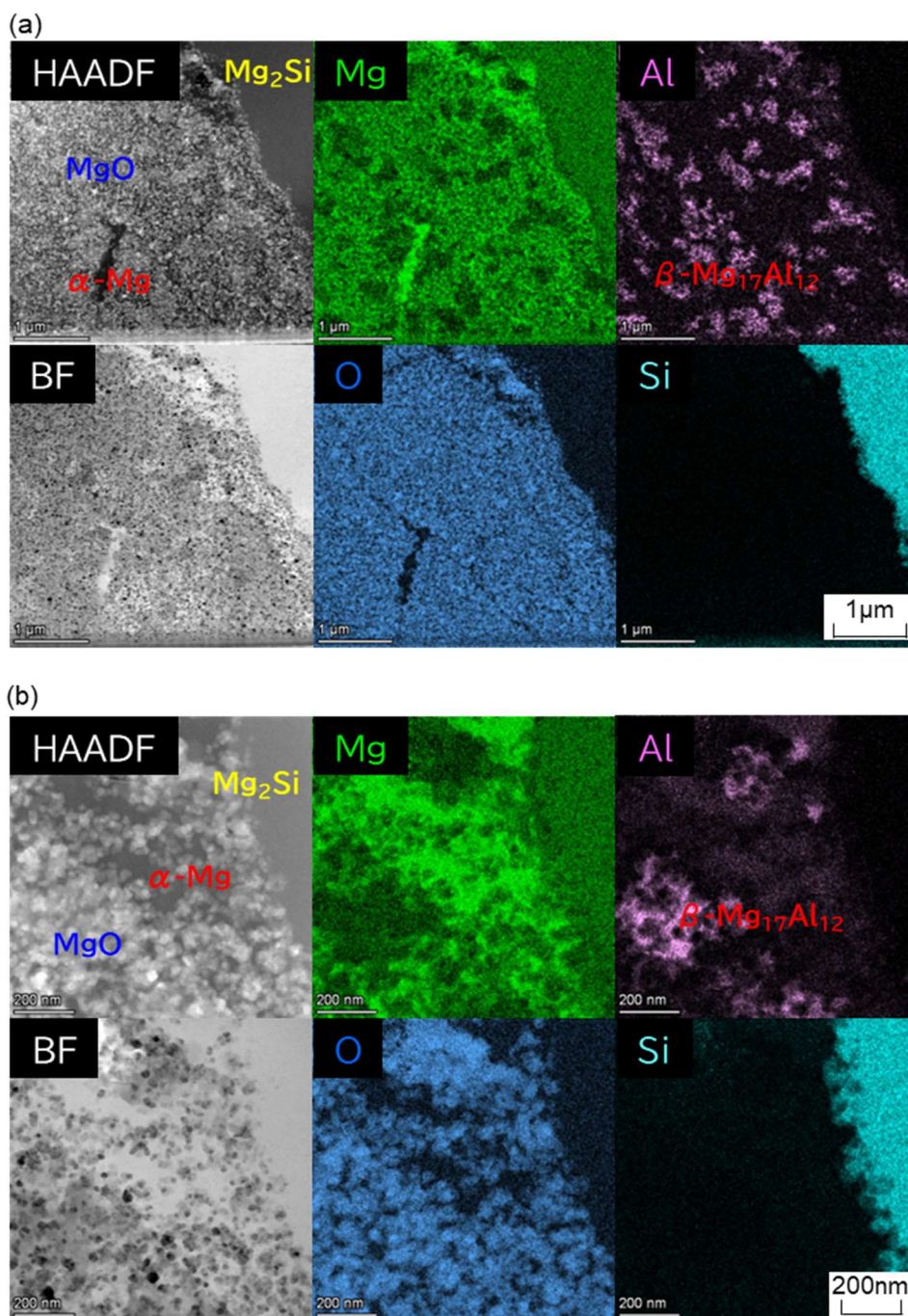


Fig. 5-7 STEM-EDS analysis of the Mg alloy with 6.8mass% $SiO_2$ .

Fig. 5-8 に、EBSD 法により測定した  $\alpha$ -Mg 相結晶粒径に及ぼす  $SiO_2$  添加量の影響を示す。ナノシリカ粒子添加成形品は、いずれの  $SiO_2$  添加量においても  $SiO_2$  粉末添加成形品よりも、 $\alpha$ -Mg 結晶粒が粗大であった。



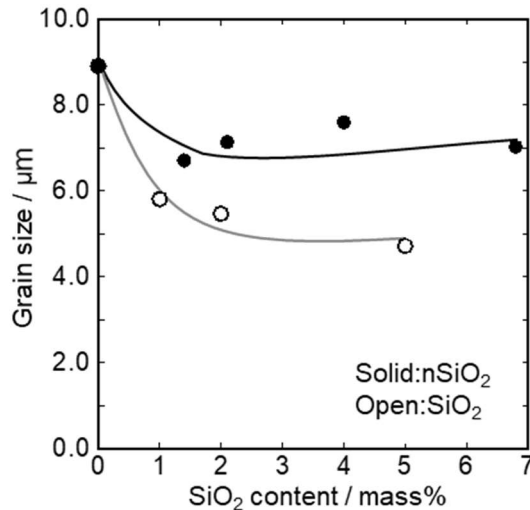


Fig. 5-8 Effect of SiO<sub>2</sub> addition on the grain size of  $\alpha$ -Mg.

微細析出物のピン止め効果による結晶粒成長の抑制は Zener によって解析され、定常状態における母相結晶粒の平均粒径  $R$  と分散粒子の平均粒径  $r$  の関係式として次式が示されている<sup>5-3)</sup>。

$$R = \beta (r/f)$$

ここで、 $f$  は分散粒子の体積分率である。MgO 粒子が結晶粒成長抑制に作用しているとする、個々の MgO 粒子径は、同じ SiO<sub>2</sub> 添加量においてシリカナノ粒子添加成形品の方が SiO<sub>2</sub> 粉末添加成形品より非常に小さく、 $\alpha$ -Mg の結晶粒径も微細になると考えられる。しかしながら、EBSD 法による測定では、ナノシリカ粒子添加成形品は、SiO<sub>2</sub> 粉末添加成形品よりも、 $\alpha$ -Mg 結晶粒が粗大であった (Fig. 5-8)。この理由は、シリカナノ粒子添加成形品の MgO はナノ粒子でありながら凝集している。したがって、凝集した MgO ナノ粒子を独立した個々の MgO 粒子とみなすと、SiO<sub>2</sub> 粉末添加成形品よりみかけの平均粒径が大きく、分布も疎となったためと考えられる。

また、面白い現象として、MgO ナノ粒子凝集体の中に、アルミニウムの濃化により識別される  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 相が多く観察される。これはシリカナノ粒子凝集体中で、MgO を生成するためマグネシウムが消費され、相対的にアルミニウム濃度が上昇するためであると考えられる。

一方、シリカナノ粒子より溶湯中に溶出した Si もまた 4.3.3.と同様な金属組織形成過程を経て Mg<sub>2</sub>Si となり晶出したと考えられる。一度溶融し再析出の過程を経ることで、添加した SiO<sub>2</sub> の性状には影響がなかったと考えられる。MgO ナノ粒子、Mg<sub>2</sub>Si 相とマトリックス ( $\alpha$ -Mg 相および  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 相)のすべての界面において、顕著な空隙等の欠陥は観察されず良好な界面を形成していることを確認した。

### 5.3.3. 射出成形品の機械的性質に及ぼすシリカナノ粒子添加の影響

Fig. 5-9 に射出成形品のビッカース硬さに対するシリカナノ粒子添加の影響を示す。なお、図中に白抜プロットで示しているものは、Fig. 4-10 で示した前章の  $\text{SiO}_2$  粉末添加の結果である。成形品断面の硬さは、シリカナノ粒子添加も  $\text{SiO}_2$  粉末添加も同じ直線上にプロットされ、 $\text{SiO}_2$  の添加量が増加するにつれて増加した。

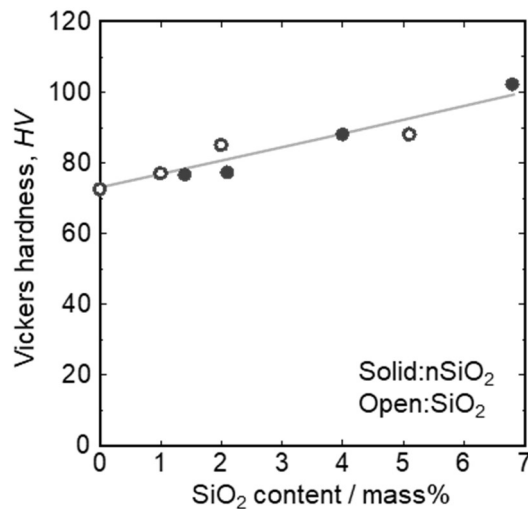


Fig. 5-9 Effect of nSiO<sub>2</sub> addition on Vickers hardness.

射出成形品の引張試験で得られた耐力、引張強さおよび伸びに及ぼすシリカナノ粒子添加の影響を Fig. 5-10 に示す。なお、図中に白抜プロットで示しているものは、Fig. 4-11で示した前章の  $\text{SiO}_2$  粉末添加の結果である。シリカナノ粒子添加の射出成形品は、 $\text{SiO}_2$  粉末添加の射出成形品と比較し、引張強さはほぼ同等であるものの、耐力が若干低く、伸びが若干向上する傾向を示した。5.3.2.で議論した、 $\alpha$ -Mg の結晶粒径の影響であると考えられる。

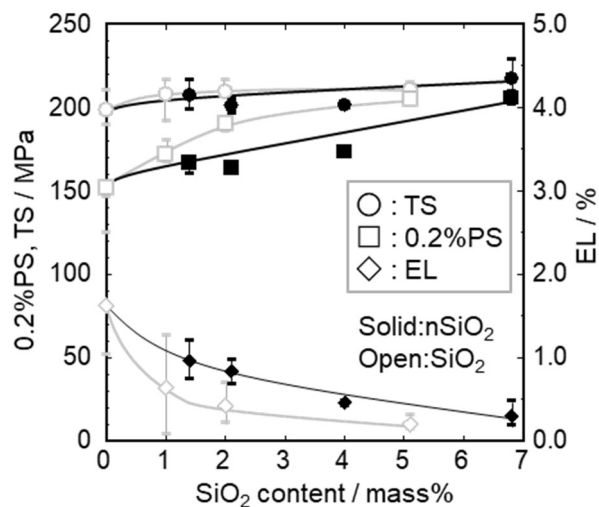


Fig. 5-10 Effect of nSiO<sub>2</sub> addition on mechanical properties (0.2% proof stress (0.2%PS), tensile strength (TS) and elongation (EL)).

Fig. 5-10 において、シリカナノ粒子添加の射出成形品は、SiO<sub>2</sub> 粉末添加の射出成形品と比較し、耐力が低い傾向を示した。また、Fig. 5-8 において、シリカナノ粒子添加成形品の方が、SiO<sub>2</sub> 粉末添加成形品より、 $\alpha$ -Mg 結晶粒径は大きい結果となった。多結晶体において、降伏応力は平均粒径  $d$  の $-1/2$  乗に対して直線的に上昇するというホールペッチの関係が知られている<sup>5-4,5)</sup>。

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

ここで、 $\sigma_y$  は降伏応力、 $\sigma_0$  は摩擦応力、 $k$  は結晶粒界の抵抗力を意味する定数(ホールペッチ係数)である。Fig. 5-11 に、シリカナノ粒子添加および SiO<sub>2</sub> 粉末添加の射出成形品の 0.2%耐力と結晶粒径の関係図を示す。図中には、9%Al-0.5%Zn マグネシウム合金における平均結晶粒径 3 $\mu$ m 以上で得られたホールペッチの関係<sup>5-6)</sup>および様々なマグネシウム合金における平均結晶粒径 2 $\mu$ m 以上で得られたホールペッチの関係<sup>5-7)</sup>を示す。本研究で得られた射出成形品の平均結晶粒径は約 5 $\mu$ m~9 $\mu$ m と狭い範囲であり、耐力のバラツキも大きかったが、計算で得られたホールペッチ係数は約 331MPa $\mu$ m<sup>1/2</sup> であった。Fig. 5-11 中に示した参考文献 5-6 のホールペッチ係数は約 506 MPa $\mu$ m<sup>1/2</sup> であり、参考文献 5-7 のホールペッチ係数は約 205 MPa $\mu$ m<sup>1/2</sup> である。これらを勘案すると本研究で概算したホールペッチ係数はマグネシウム合金において推測される値の範囲内であり、0.2%耐力および $\alpha$ -Mg 結晶粒径は、おおむねホールペッチの関係に従っていると考えることができる。

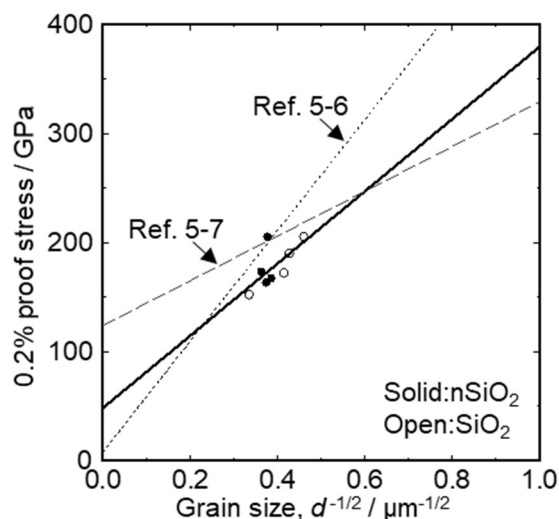


Fig. 5-11 Effect of Grain size on 0.2% proof stress.  
Solid line, dotted line and dashed line represent Hall-Petch slope of this study, in reference 5-6 and 5-7, respectively.

射出成形品の引張試験で得られたヤング率に及ぼすシリカナノ粒子添加の影響を Fig. 5-12 に示す。なお、図中に白抜プロットで示しているものは、Fig. 4-12 で示した前章の SiO<sub>2</sub> 粉末添加の結果である。ヤング率は、シリカナノ粒子添加の射出成形品と SiO<sub>2</sub> 粉末添加成形品とで、ほぼ同じ直線上にプロットされた。すなわち、添加した SiO<sub>2</sub> の粒径によらず、その添加量のみ依存していた。

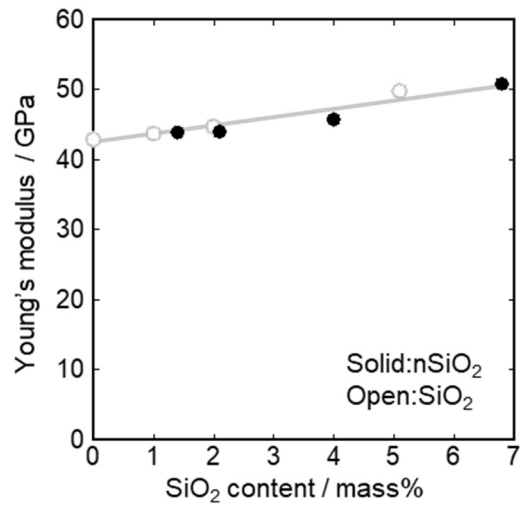


Fig. 5-12 Effect of nSiO<sub>2</sub> addition on Young's modulus.

## 5.4. 結言

本章では、シリカナノ粒子修飾マグネシウム合金チップを原料としてチクソモールディング法による射出成形を行った。得られた射出成形品について、金属組織および機械的性質を調査した。

成形品断面観察の結果、 $\text{SiO}_2$  粉末添加成形品と同様にマグネシウム合金マトリックス中に  $\text{Mg}_2\text{Si}$  粒子および  $\text{MgO}$  粒子が分散していることを確認した。機械的性質について、 $\text{SiO}_2$  粉末添加成形品と同様にシリカナノ粒子添加に伴い、硬さ、ヤング率、耐力および引張強さは増加し、伸びは減少した。

マイクロメートルオーダーの  $\text{SiO}_2$  粉末添加成形品とナノメートルオーダーのシリカナノ粒子添加成形品の金属組織を比較した結果、 $4\text{Mg} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Mg}_2\text{Si} + 2\text{MgO}$  の反応により、両者とも  $\text{Mg}_2\text{Si}$  粒子と  $\text{MgO}$  粒子が分散したマグネシウム基複合材料の金属組織を呈していた。また、組織形成過程は、同様であると推測された。しかしながら、金属組織において細部が異なっていた。

1. シリカナノ粒子添加成形品の方が  $\text{SiO}_2$  粉末添加成形品より、母相となる  $\alpha\text{-Mg}$  の結晶粒径が大きい。シリカナノ粒子添加成形品の  $\text{MgO}$  はナノ粒子でありながら凝集することで、見かけ上の  $\text{MgO}$  粒子が粗大化し、分布も疎となることが原因であると考えられる。

2.  $\text{SiO}_2$  粉末添加成形品の  $100\ \mu\text{m}$  を超える粗大な凝集体は多層構造を呈しており、外側には  $\text{MgO} + \text{Mg}_2\text{Si} +$  マトリックスが存在し、その中心部には、未反応  $\text{SiO}_2 +$  マトリックスが存在していた。一方、シリカナノ粒子添加成形品の粗大な凝集体は多層構造を有しておらず、 $\text{MgO} + \text{Mg}_2\text{Si} +$  マトリックスが存在した。

3. 生成される  $\text{MgO}$  粒子は、添加した  $\text{SiO}_2$  粒子の大きさに強く依存し、 $\text{SiO}_2$  粉末添加成形品の  $\text{MgO}$  は表面から内部に向かって放射状の配列で細長い微細結晶の多結晶体であるのに対し、シリカナノ粒子添加成形品の  $\text{MgO}$  は、単結晶であった。

ワックスをバインダーとして用いると修飾マグネシウム合金チップに脱脂熱処理が必要となる。脱脂熱処理は、ワックスを二次燃焼させる方法やコールドトラップで捕集する方法等によりワックスの処理が必要であり、専用の脱脂熱処理炉が用いられる。マグネシウム合金チップへのコロイダルシリカによるシリカナノ粒子の修飾方法は、脱脂熱処理工程が簡略化できプロセスとしてはメリットが大きい。しかしながら、 $\text{MgO}$  ナノ粒子の凝集が生じやすく、機械的性質については劣化させる結果となった。

## 参考文献

- 5-1. M. Komatsu and H Nishida: SEN' I GAKKAISHI 60(2004) 376-380.
- 5-2. J. Yatabe, T. Yamada, T. Mogi, S. Yamada, T. Ikawa and T. Kageyama: The Chemical Society of Japan 3(1993) 304-306.
- 5-3. C. Zener, quoted by C. S. Smith: Trans. Metall. Soc. AIME, 175(1948), 15.
- 5-4. E.O. Hall, Proc. Phys. Soc. Sect. B 64 (1951) 747-753.
- 5-5. N.J. Petch, J. Iron Steel Inst. 174 (1953) 25-28.
- 5-6. Y. Sakaoka, S. Kuramoto, H Kawabata and A. Kurumada: J. Japan Inst. Light Metals, 69(2019), 332-338.
- 5-7. Huihui Yu, Yunchang Xin, Maoyin Wang and Qing Liu: Journal of Materials Science & Technology, 34(2018), 248-256.

## 6. SiC 分散マグネシウム基複合材料

### 6.1. 緒言

マグネシウム合金のヤング率を向上させる方法として、高剛性な第二相粒子を分散させる複合化が必要である。第3章において、マグネシウム合金のヤング率を向上させるため、シリコン粉末修飾マグネシウム合金チップを原料にチクソモールドイング法による射出成形を行い、 $Mg_2Si$  粒子分散マグネシウム基複合材料について議論した。 $Mg_2Si$  のヤング率は 108GPa である。SiC は、修正モース硬度13の硬度<sup>6-1)</sup>を持ち、ヤング率も 400GPa 以上<sup>6-2)</sup>と非常に大きい。すなわち  $Mg_2Si$  よりも高剛性な物質であり、第二相粒子として非常に有望な物質である。これまでも、SiC 分散マグネシウム基複合材料は数多く研究されてきた<sup>6-3~33)</sup>。Table 6-1 に、これまでの研究例を、溶湯攪拌鑄造法、その他の鑄造法、粉末冶金法およびチクソモールドイング射出成形法で分類し、それぞれ年代順に示す。なお、表中には機械的性質を測定せず、組織観察のみを報告している例は除いている。

Table 6-1 Previous research on SiC-dispersed magnesium-based composites.

| 文献番号 | 大分類   | 出版年  | 二次加工       | 特徴                                                                                     |                                                                        |
|------|-------|------|------------|----------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|
| 6-3  | 溶湯攪拌  | 1992 | 押出         | Mg合金にSiC粒子(20 $\mu$ m)を添加、攪拌鑄造、押出                                                      |                                                                        |
| 6-4  |       | 2003 | 押出、圧延      | AZ91Dマグネシウム合金に約0.6 $\mu$ mのSiC粒子を0~3vol.%添加、溶湯攪拌鑄造、熱間押出、等速圧延                           |                                                                        |
| 6-5  |       | 2004 | 押出、圧延      | AZ31Bマグネシウム合金に約0.6 $\mu$ mのSiC粒子を0~20vol.%添加、溶湯攪拌鑄造、熱間押出、等速圧延                          |                                                                        |
| 6-6  |       | 2007 | — (T4熱処理)  | AZ91Dマグネシウム合金に、SiC粒子(15.150 $\mu$ m)を15vol.%添加、溶湯攪拌鑄造、T4熱処理                            |                                                                        |
| 6-7  |       | 2012 | 押出         | AZ91マグネシウム合金に、SiC粒子(10 $\mu$ m)を5~15vol.%添加、溶湯攪拌鑄造、T4熱処理、熱間押出                          |                                                                        |
| 6-8  |       | 2012 | 押出         | AZ91マグネシウム合金に、SiC粒子(0.2.5,10 $\mu$ m)を2~10vol.%添加、半溶融攪拌鑄造、熱間押出                         |                                                                        |
| 6-9  |       | 2015 | — (T4熱処理)  | AZ91Dマグネシウム合金に、SiC粒子(32 $\mu$ m,105 $\mu$ m)を5~20vol.%添加、2段階攪拌鑄造法、T6熱処理                |                                                                        |
| 6-10 |       | 2015 | —          | AZ91マグネシウム合金に、SiC粒子(~23 $\mu$ m)を5~25vol.%添加、溶湯攪拌鑄造                                    |                                                                        |
| 6-11 |       | 2016 | 押出         | AZ31Bマグネシウム合金に、SiC粒子(60nm,~1 $\mu$ m,10 $\mu$ m)を15vol.%添加、超音波アシスト半溶融攪拌鑄造、熱間押出         |                                                                        |
| 6-12 |       | 2017 | 押出         | AZ91マグネシウム合金に、SiC粒子(~5 $\mu$ m)を2~15vol.%添加、半溶融攪拌鑄造、熱間押出                               |                                                                        |
| 6-13 |       | 2017 | 鍛造         | AZ91マグネシウム合金に、ナノSiC粒子(60nm)を1vol.%添加、超音波アシスト半溶融攪拌鑄造、IMDF(等温多方向鍛造)                      |                                                                        |
| 6-14 |       | 2018 | 押出         | AZ91マグネシウム合金に、SiC粒子(5 $\mu$ m)を10vol.%添加、半溶融攪拌鑄造、熱間押出                                  |                                                                        |
| 6-15 |       | 2019 | ECAP       | AZ61マグネシウム合金に、SiC粒子(10 $\mu$ m)を0~5wt.%添加し、溶湯攪拌鑄造、ECAP                                 |                                                                        |
| 6-16 |       | 2019 | 押出、鍛造      | AZ91Dマグネシウム合金に、SiC粒子(10 $\mu$ m)を15vol.%添加、溶湯攪拌鑄造、押出、チクソフォーミング(鍛造)                     |                                                                        |
| 6-17 |       | 2019 | —          | AZ91Dマグネシウム合金に、SiC粒子を0~12%添加、溶湯攪拌鑄造                                                    |                                                                        |
| 6-18 |       | 2021 | ECAP       | AZ91マグネシウム合金に、SiC粒子(~10 $\mu$ m)を10vol.%添加、半溶融攪拌鑄造、ECAP                                |                                                                        |
| 6-19 |       | 2021 | —          | AZ91マグネシウム合金に、ナノSiC粒子(50nm)を0~1wt.%添加、溶湯攪拌鑄造                                           |                                                                        |
| 6-20 |       | 2022 | 押出         | ZW20マグネシウム合金に、ナノSiCワイヤ、ナノSiC粒子、サブミクロンSiC粒子を添加、超音波アシスト半溶融攪拌鑄造、押出                        |                                                                        |
| 6-21 |       | 2023 | 繰り返し押出     | AZ91Dマグネシウム合金に、40nmのナノSiC粒子を、0.5wt.% 1.0wt.%添加、超音波アシスト鑄造、繰り返し押出および圧縮プロセス               |                                                                        |
| 6-22 | その他鑄造 | 1990 | 含浸、押出      | AZ31マグネシウム合金をSiCワイスカプリアフォームに含浸、熱間押出                                                    |                                                                        |
| 6-23 |       | 2000 | 低圧含浸       | ZK51Aマグネシウム合金に、SiCワイスカパーを0.1~0.2vol.%添加、2段階のスライスカスト法(低圧含浸)                             |                                                                        |
| 6-24 |       | 2012 | 加圧鑄造、T4熱処理 | AZ91マグネシウム合金に、SiC粒子(0.2,10 $\mu$ m)を1+9vol.%添加、溶湯攪拌鑄造、圧力鑄造、T4熱処理                       |                                                                        |
| 6-25 |       | 2015 | 加圧鑄造       | AZ80マグネシウム合金に、ナノSiC粒子(50nm)を1.5,2.5,3.5wt.%添加、溶湯攪拌鑄造、加圧鑄造                              |                                                                        |
| 6-26 |       | 2018 | 溶湯鍛造       | AZ91Dマグネシウム合金に、SiC粒子を0~9wt.%添加、スライスカスト(溶湯鍛造)                                           |                                                                        |
| 6-27 |       | 粉末冶金 | 1995       | 押出                                                                                     | Mg-10%Ce, Ma-5%Ca合金と、SiC粒子(0.45,4.5,12 $\mu$ m)を、スプレィフォーミングで複合材料化、熱間押出 |
| 6-28 | 1999  |      | 圧粉成形、押出    | AZ91マグネシウム合金に、SiC粒子(15~50 $\mu$ m)を10vol.%添加、ダブルコーンブレンダーで混合、冷間圧粉成形、熱間押出                |                                                                        |
| 6-29 | 2006  |      | ホットプレス     | 純マグネシウムに、SiC粒子(3.7 $\mu$ m)を0~20mass%添加し、メカニカルアロイング、冷間プレス、ホットプレス                       |                                                                        |
| 6-30 | 2008  |      | ホットプレス     | 純マグネシウムに、SiC粒子(3.7 $\mu$ m)を0~20mass%添加し、メカニカルアロイング、冷間プレス、ホットプレス                       |                                                                        |
| 6-31 | 2008  |      | 圧粉成形、ECAP  | AZ31Bマグネシウム合金チップに、SiC粒子(1.2 $\mu$ m,3 $\mu$ m,11 $\mu$ m)を0~6vol.%添加し、冷間圧粉成形、ECAP、熱間押出 |                                                                        |
| 6-32 | チクソ   |      | 2011       | —                                                                                      | AZ91, AJ62マグネシウム合金に、SiC粒子(9 $\mu$ m)を~20vol.%添加、溶湯攪拌鑄造、インゴットを粉砕、チクソ成形  |
| 6-33 |       |      | 2019       | —                                                                                      | Mg-5%Znマグネシウム合金に、ナノSiC粒子顆粒を5mass%添加し、CO <sub>2</sub> ガスを吹き込みながらチクソ     |

溶湯攪拌鑄造法は、マグネシウム合金溶湯を攪拌し渦を発生させ、SiC を添加し渦に巻き込ませ、鑄造する方法であり、複合材料の製造方法として最も簡易で、低コストである。しかしながら、マグネシウム合金溶湯と SiC はぬれ性が低く、比重差のため SiC を均一分散させるのが困難である。SiC の分散性の改善のため、半熔融状態に温度制御して攪拌するものや、超音波で分散をアシストする方法など溶湯攪拌鑄造法も進化してきた。しかしながら、得られる複合材料は鑄造材であり、空孔、凝集、界面反応および酸化物介在物等の鑄造欠陥が発生する。そのため、特に引張試験での機械的性質を把握することが困難であり、研究例のほとんどが、鑄造材を押出や鍛造等の二次加工を実施し鑄造欠陥の影響を抑制し、組織の均一化を図っている。二次加工を実施せず、鑄造ままもしくは鑄造後熱処理まの機械的性質を示している研究例も少数ながら存在し、文献番号(6-6)、(6-9)、(6-10)、(6-17)および(6-19)はその測定値が示されている。これらの文献について、特に SiC 無添加であるベース材料の機械的性質測定結果を Table 6-2 に示す。なお、ダイカスト法<sup>6-34)</sup>およびチクソモールドィング射出成形法<sup>6-35)</sup>で製造された AZ91D マグネシウム合金の値を参考値として示す。文献番号(6-6)、(6-9)および(6-10)については、引張強度は十分であるものの耐力が著しく低い。鑄造ままでは $\alpha$ -Mg の結晶粒径が大きいためと考えられる。文献番号(6-17)および(6-19)については、そもそもの AZ91 マグネシウム合金の引張強度が発現していない。すなわち、溶湯攪拌鑄造法は、鑄造欠陥が存在するため、二次加工が必要であることを示している。

溶湯攪拌鑄造法以外の鑄造法について、プリフォームへ加圧含浸<sup>6-22)</sup>、スクイズキャスト法<sup>6-23, 6-26)</sup>、加圧鑄造<sup>6-24, 6-25)</sup>が報告されている。これらの鑄造法は、加圧下で急冷凝固となるため、金属組織が微細になるなどの利点がある。しかしながら、特殊な鑄造装置が必要で、複合材料のサイズおよび形状が制限されることがプロセスの欠点である。

Table 6-2 Mechanical properties of SiC-free base materials in a prior research on SiC-dispersed magnesium-based composites.

| Reference No.                      | YS (MPa) | TS (MPa) | EL (%) |
|------------------------------------|----------|----------|--------|
| 6-6                                | 76       | 212      | 7.5    |
| 6-9                                | 98,108   | 188,198  | -      |
| 6-10                               | 95       | 188      | -      |
| 6-17                               | -        | 112      | -      |
| 6-19                               | -        | 120      | -      |
| Die casting <sup>6-34)</sup>       | 150~160  | 225~230  | 2~3    |
| Injection molding <sup>6-35)</sup> | 158      | 186      | 2      |



粉末冶金法は、マグネシウム合金粉末と SiC 粉末を混合し、焼結を行って複合化する方法である。この方法は、マグネシウム合金と SiC のぬれ性が課題とならず、比較的良い分散が得られることが利点であるが、焼結ままでは、内部欠陥が多数存在しており二次加工がすべての報告で必要であった。

チクソモールディング射出成形法での SiC 分散マグネシウム基複合材料も報告されている。Rauber ら<sup>6-32)</sup>は、溶湯攪拌用によりあらかじめ SiC 粒子が分散した鑄造インゴットを作製し、それを粉砕し小片化したものをチクソモールディング射出成形の原料としている。優れた分散性を有する SiC 粒子分散マグネシウム基複合材料が作製できているが、一旦溶湯攪拌法による複合材料を小片化するプロセスは、過度なコスト上昇を招く。Rogal ら<sup>6-33)</sup>は、特別なチクソモールディング射出成形機を用いて、マグネシウム合金チップとナノ SiC 粒子顆粒をホッパーから供給し、ホッパー一部は Ar・CO<sub>2</sub> 混合ガス雰囲気とし、シリンダの溶融ゾーンには CO<sub>2</sub> ガスを導入した。それにより、溶融マグネシウムと CO<sub>2</sub> を反応させナノスケールの MgO 分散させつつ、SiC 粒子を分散させることに成功している。しかしながら本プロセスは特別な成形機が必要なこと、未反応のガスが射出成形品に混入する可能性があることから産業的に現実的ではない。

SiC 分散マグネシウム基複合材料について、このように多くの報告例がある。しかしながら、機械的性質を測定できる品質のものを得ようとする二次加工が必要であったり、プロセス上の制約があったり、工業的に実現可能性のある現実的なプロセスは未だ確立していないのが現状である。

前章までに、グラファイト粉末、シリコン粉末および SiO<sub>2</sub> 粉末を修飾したマグネシウム合金チップを原料にチクソモールディング射出成形を行い、種々のマグネシウム基複合材料が製造可能であることを記した。本製造方法は、原料のみに工夫を加えていることが特徴であり、成形機および金型は従来の汎用的なものを使用している。したがって、経済合理性の高い方法であるといえる。そこで、本章では、AZ91D マグネシウム合金チップに SiC 粉末を修飾し、SiC 粉末修飾マグネシウム合金チップを原料にチクソモールディング法による射出成形を行った。得られた射出成形品について組織観察、硬さ測定および引張試験を行い、SiC 粒子分散マグネシウム基複合材料について議論した。

## 6.2. 実験方法

### 6.2.1. 供試材

#### 6.2.1.1. マグネシウム合金チップおよびバインダー

実験に供した AZ91D マグネシウム合金チップは、3.2.1.1.に記載したものをを用いた。バインダーは、2.2.1.2.に記載したものをを用いた。

#### 6.2.1.2. SiC 粉末

SiC 粉末は、粒径 2~3 $\mu\text{m}$ (純度 99%, (株)高純度化学研究所)のものをを用いた。SiC 粉末の SEM 写真を、Fig. 6-1 に示す。粉碎法で製造されたことが推定され、個々の SiC 粉末は幾何学的な形状を示している。また、レーザー回折・散乱式粒子径分布測定装置(マイクロトラック・バル(株), MT3300EX)により測定した粒度分布について、Fig. 6-2 に示す。

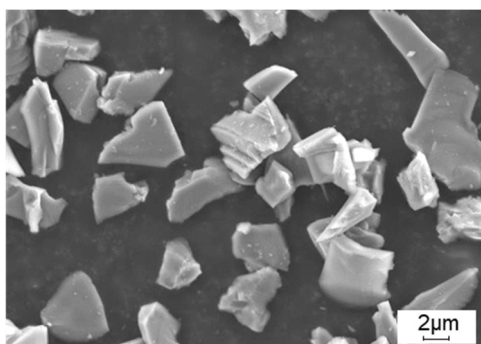


Fig. 6-1 SEM image of SiC powder.

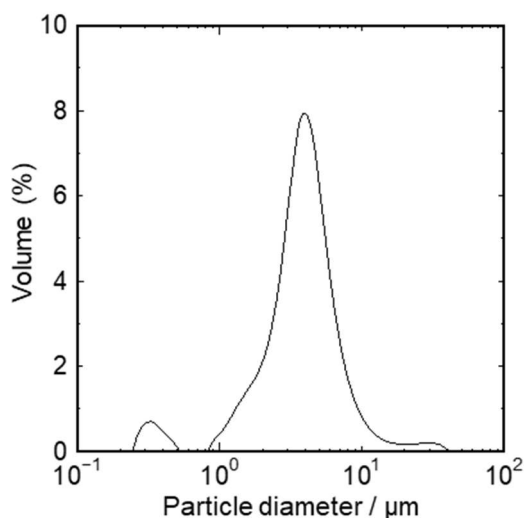


Fig. 6-2 Particle size distribution of SiC powder.

#### 6.2.2. 修飾マグネシウム合金チップ製造方法

マグネシウム合金チップ表面への SiC 粉末修飾は、2.2.2.に記載した方法で行った。脱脂熱処理後の SiC 粉末修飾量(付着量)を測定した結果、SiC 粉末修飾マグネシウム合金チップの SiC 修飾量は、15mass%であった。SiC 粉末修飾マグネシウム合金チップは、未修飾の AZ91D マグネシウム合金チップと混合し、SiC 添加量が 6.9mass%および 15mass%となるよう調整し、チクソモールディング射出成形用原料の原料として用いた。

### 6.2.3. 射出成形

チクソモールディング射出成形は、2.2.3.に記載した方法で行った。15mass%SiC 粉末修飾マグネシウム合金チップの成形温度条件について、Table 6-4 に示す。AZ91D マグネシウム合金チップの成形温度条件より、後段のバレル温度を 10℃低く設定し、ノズル温度も低下させた。

Table 6-4 Injection molding conditions(°C).

|            | Movable side mold | Fixed side mold | NH  | H6  | H5  | H4  | H3  | H2  | H1  |
|------------|-------------------|-----------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 15mass%SiC | 210               | 210             | 480 | 610 | 620 | 610 | 610 | 560 | 470 |
| AZ91D      | 210               | 210             | 495 | 620 | 630 | 620 | 620 | 560 | 470 |

### 6.2.4. 射出成形品の評価方法

#### 6.2.4.1. 金属組織観察

金属組織観察については、2.2.4.1.に記載した方法で行った。

#### 6.2.4.2. 機械的性質測定

ビッカース硬さ測定については、2.2.4.3.に記載した方法で行った。引張試験については、2.2.4.4.に記載した方法で行った。

#### 6.2.4.3. 熱的性質測定

熱的性質測定については、2.2.4.5.に記載した方法で行った。

### 6.3. 検討結果および考察

#### 6.3.1. SiC 粉末修飾マグネシウム合金チップ

15mass%SiC 粉末修飾マグネシウム合金チップの外観およびSEM写真を Fig. 6-3 に示す。マグネシウム合金チップ全面にわたり SiC 粉末が付着していることが確認される。

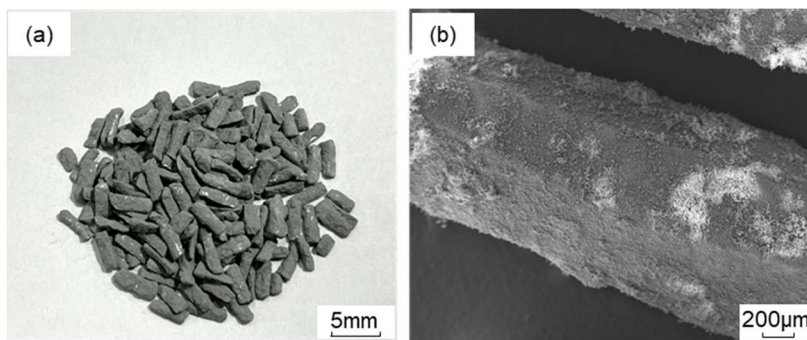


Fig. 6-3 (a)Appearance, (b)backscattered electron images of a 15mass%SiC coated magnesium chip.

#### 6.3.2. 射出成形品の金属組織に及ぼす SiC 添加の影響

AZ91D マグネシウム合金、SiC 添加量 6.9mass%および 15mass%における成形品断面の光学顕微鏡写真を Fig. 6-4 に示す。AZ91D マグネシウム合金の断面組織(Fig. 6-4(a))などにみられる微細な黒点は凝固収縮に起因する鑄巣と考えられる。SiC 添加成形品断面には、SiC が比較的均一に分散していることが確認された。一部、Fig. 6-4(c-2)に示すように、SiC の凝集が認められた。

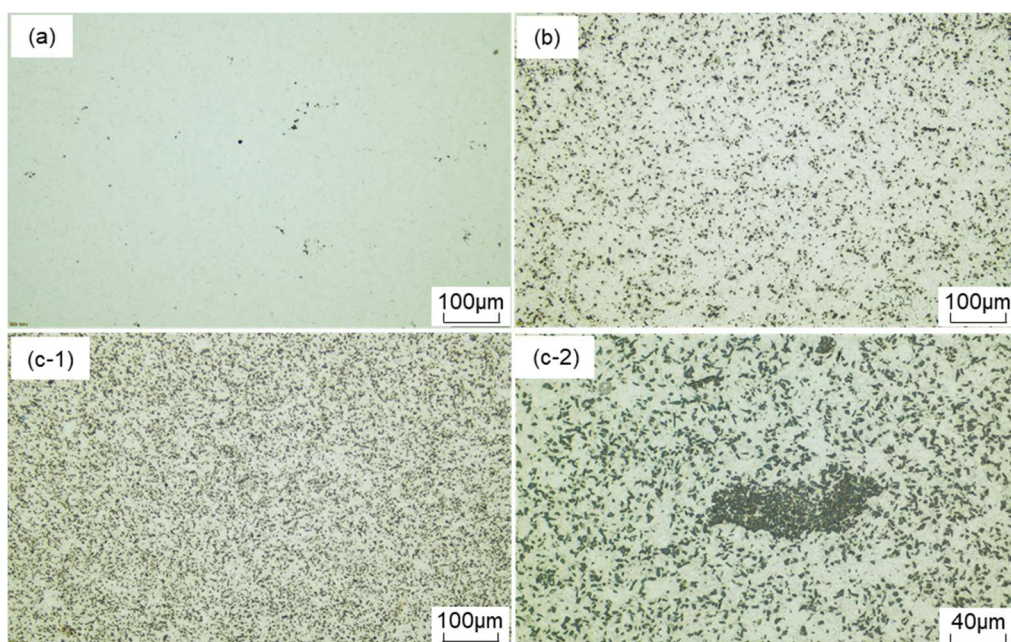


Fig. 6-4 Optical micrographs of (a) AZ91D and the Mg alloy with (b) 6.9mass%SiC and (c) 15mass%SiC.



Fig. 6-5 は、SiC 凝集部の境界を SEM 観察したものである。個々の SiC 粒子とマトリックス界面は、凝集の有無にかかわらず空隙等の欠陥が観察されず、非常に良好な界面を形成していた。

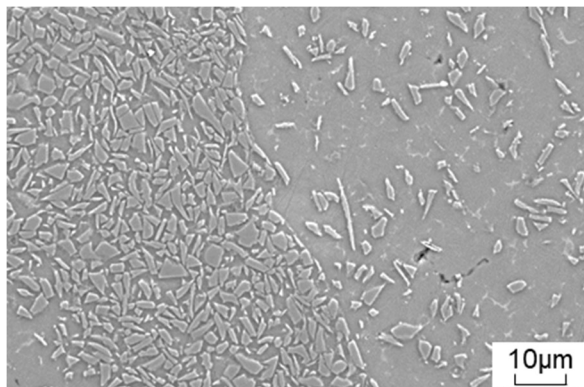


Fig. 6-5 SEM image of the Mg alloy with 6.9mass%SiC.

Fig. 6-6 に、15mass%SiC 添加成形品の STEM-EDS 分析結果を示す。 $\alpha$ -Mg 相と SiC 粒子の界面には、空隙等の欠陥が存在せず、各相の界面が良好に形成されていた。

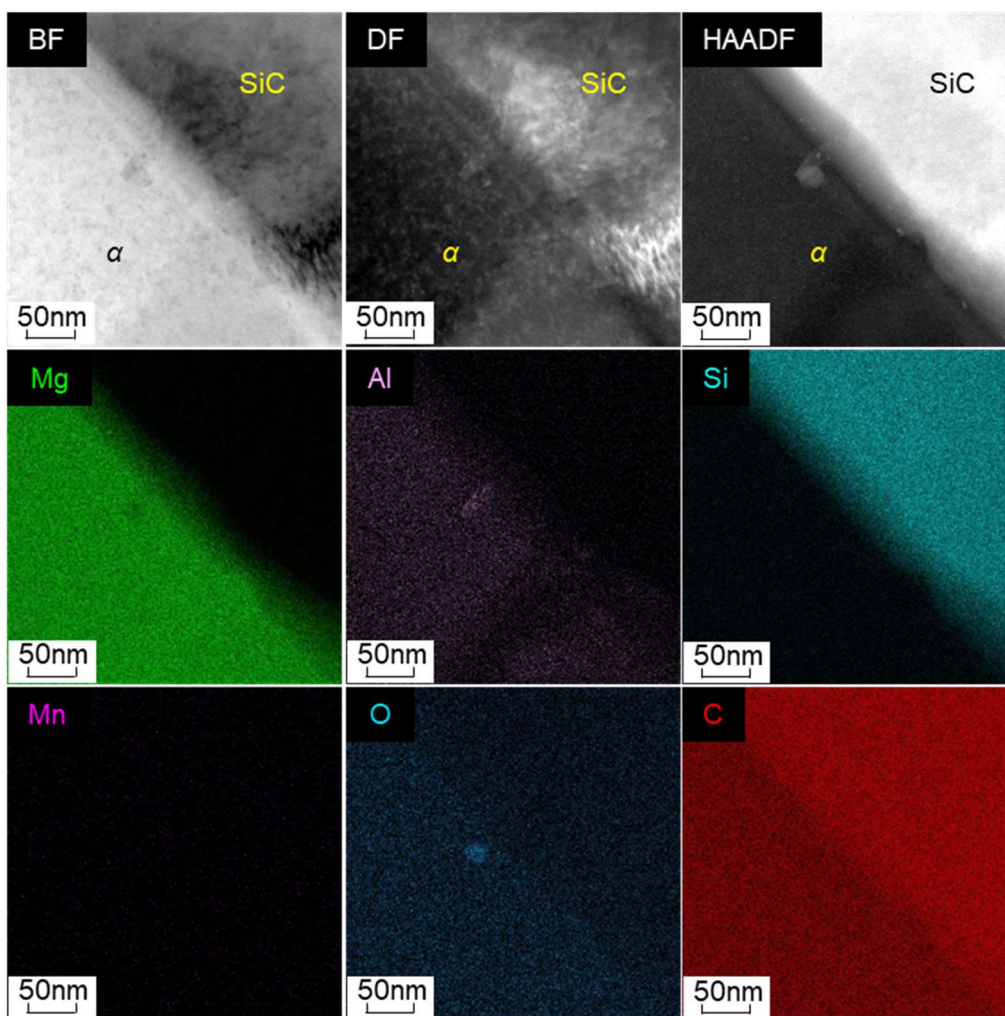


Fig. 6-6 STEM-EDS analysis of the interface between the matrix and SiC of the Mg alloy with 15mass%SiC. " $\alpha$ " represent  $\alpha$ -Mg.

射出成形品の $\alpha$ -Mg相結晶粒径に及ぼすSiC添加の影響をFig. 6-7に示す。SiC添加により $\alpha$ -Mg相結晶粒径が微細化した。Mg溶湯中に分散しているSiC粒子が $\alpha$ -Mg相の核生成サイトとして作用し、また結晶粒成長を抑制したため、結晶粒が微細化したと推測される。

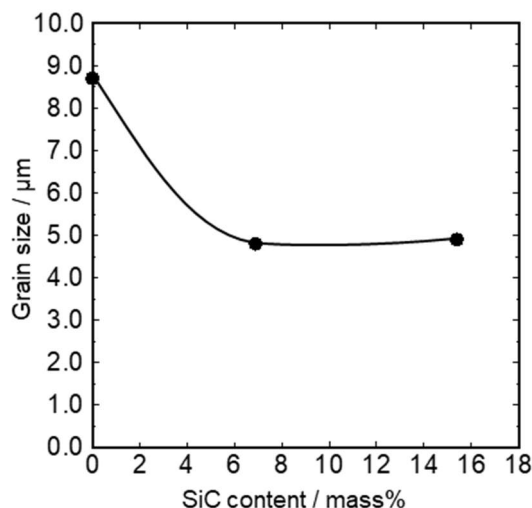


Fig. 6-7 Effect of SiC addition on the grain size of  $\alpha$ -Mg.

### 6.3.3. 射出成形品の機械的性質に及ぼすSiC添加の影響

射出成形品のビッカース硬さに対するSiC添加の影響をFig. 6-8に示す。成形品断面の硬さは、SiCの添加量が増加するにつれて増加した。SiC粒子は2000HV以上の硬度を有し<sup>6-1)</sup>、分散量の増加にともなって硬さが増加したと考えられる。

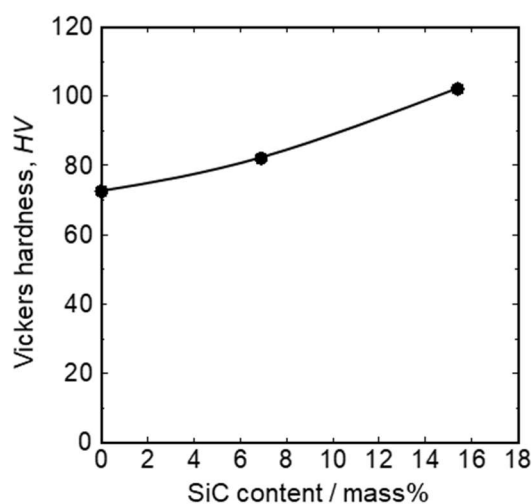


Fig. 6-8 Effect of SiC addition on Vickers hardness.

射出成形品の引張試験で得られた耐力、引張強さおよび伸びに及ぼす SiC 添加の影響を Fig. 6-9 に示す。耐力および引張強さは、SiC 添加量の増加にともない増加する傾向を示した。一方、伸びは減少した。耐力および引張強さの増加は、SiC 粒子の分散による粒子分散強化および  $\alpha$ -Mg 結晶粒の結晶粒微細化強化による複合的な強化のためであると推測される。

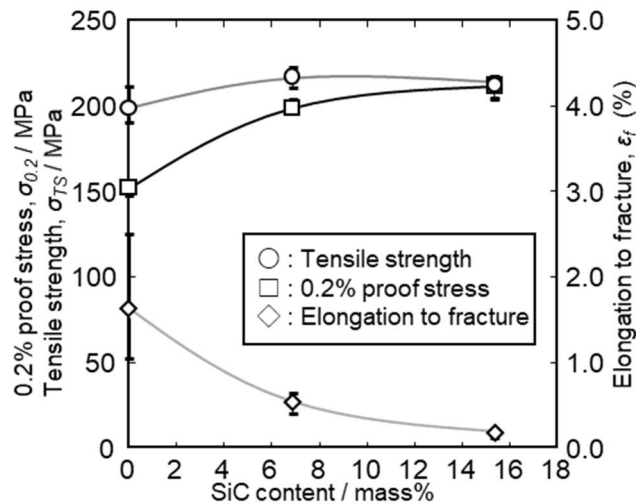


Fig. 6-9 Effect of SiC addition on mechanical properties (0.2% proof stress (0.2%PS), tensile strength (TS) and elongation (EL)).

#### 6.3.4. 射出成形品のヤング率に及ぼす SiC 添加の影響

Fig. 6-10 に引張試験で得られたヤング率に及ぼす SiC 添加の影響を示す。なお、図中には直列モデル・並列モデルの計算結果を示すとともに、森-田中モデルの計算結果も示す。これらの計算は、2.3.6.に記載した方法で行った。AZ91D マグネシウム合金のヤング率は 43GPa、ポアソン比は 0.35、SiC のヤング率は 440GPa、ポアソン比は  $0.16^{6-2}$  とした。

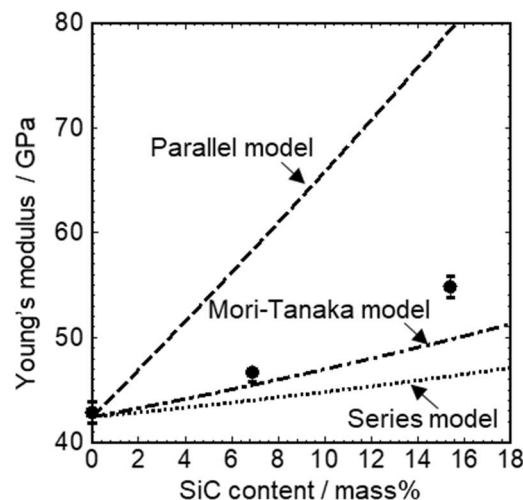


Fig. 6-10 Effect of SiC addition on Young's modulus with rules of mixtures (Parallel, Series and Mori-Tanaka models).



ヤング率は、SiC 添加量の増加にともない増加する傾向を示し、森-田中モデルのやや大きな値にプロットされる結果となった。射出成形品において、マトリックスおよび SiC 粒子の界面は、空隙が存在しない良好な界面形成がなされており(Fig. 6-6)、複合則に則りヤング率は増加したと考えられる。

Rauber ら<sup>6-32)</sup>は、溶湯攪拌法により SiC 粒子を分散させた原料を用いてチクソモールディング射出成形することで、優れた分散性を有する SiC 粒子分散マグネシウム基複合材料を報告している。Rauber らの結果と本研究で得られたヤング率を Fig.6-11 に示す。図中、青のひし形印が Rauber らの射出成形品におけるヤング率、赤の丸印が本研究で得られた射出成形品のヤング率である。本研究で得られたヤング率は、Rauber らの報告とほぼ同等のヤング率が得られていることが分かる。

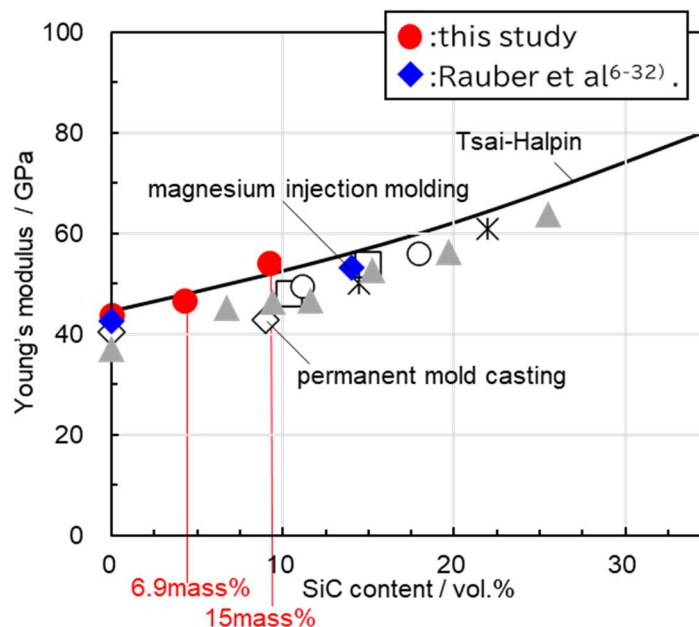


Fig. 6-11 Comparison of Young's modulus in this study with the results of Rauber et al<sup>6-32)</sup>.

SiC は密度が  $3.21\text{g/cm}^3$  と比較的大きく、添加量の増加に伴い複合材料の密度が増加する。Fig. 1-21 に示した比曲げ剛性は、 $E^{1/3}/\rho$  ( $E$ :ヤング率、 $\rho$ :密度)で示される。そこで、Fig. 6-12 に比曲げ剛性の複合則による計算値を示した。AD91D マグネシウム合金に SiC を添加する場合、並列モデルでは SiC 添加量約 63mass%で極大、直列モデルでは添加量約 65mass%で極小となり、また森-田中モデルでは添加量約 50mass%で極小となることが予測される。すなわち、すなわち、AZ91D マグネシウム合金に SiC 粒子を分散させる複合材料において、SiC 添加量に伴

う密度増加の影響は大きく、複合化に成功しても軽量化効果を十分に発揮できないことが予測される。Fig. 6-13 に、比曲げ剛性の実測値と複合則による予測値を示す。本研究で得られたヤング率より計算した比曲げ剛性は、SiC 添加量の増加にともない増加する傾向を示し、本研究で得られた SiC 分散マグネシウム基複合材料は、比曲げ剛性面でも優れることが分かった。

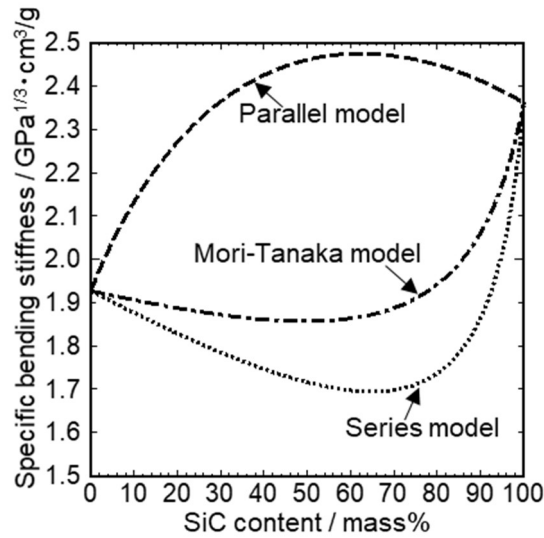


Fig. 6-12 Specific bending stiffness for rules of mixtures (Parallel, Series and Mori-Tanaka models).

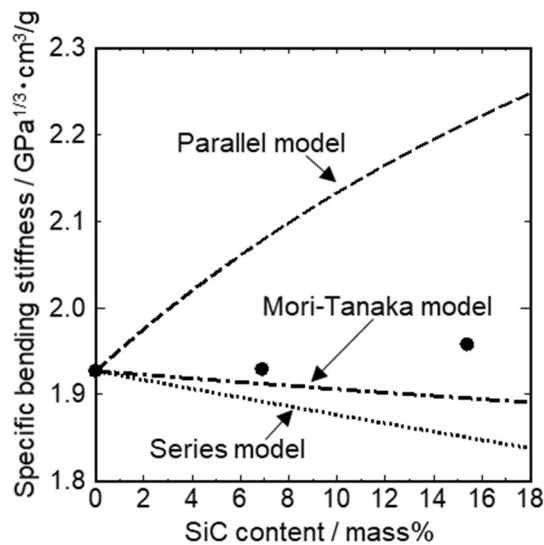


Fig. 6-13 Effect of SiC addition on specific bending stiffness with rules of mixtures (Parallel, Series and Mori-Tanaka models).

### 6.3.5. 射出成形品の熱的性質に及ぼす SiC 添加の影響

Table 6-4 に、15mass%SiC 添加成形品の熱伝導率および線熱膨張係数の測定結果と複合則の計算結果(並列モデル、直列モデル)を示す。算出には、AZ91D マグネシウム合金成形品の実測値と、文献値<sup>6-36)</sup>を用いた。熱伝導率は SiC 添加に伴い増加し、線熱膨張係数は SiC 添加に伴い減少した。しかしながら、AZ91D マグネシウム合金と比較すると、その差は僅かであった。

Table 6-4 Thermal conductivity and coefficient of thermal expansion of the Mg alloy with 15mass%SiC with rule of mixtures (Parallel and series models).

|                      |                | Thermal conductivity<br>(W/mK) | Coefficient of thermal expansion<br>(ppm/K) |
|----------------------|----------------|--------------------------------|---------------------------------------------|
| 15mass%SiC           |                | 54                             | 22                                          |
| Rule of mixtures     | Parallel model | 72                             | 24                                          |
|                      | Series model   | 55                             | 18                                          |
| AZ91D                |                | 51                             | 26                                          |
| SiC <sup>6-36)</sup> |                | 270                            | 4.5                                         |

## 6.4. 結言

本章では、SiC 粉末修飾マグネシウム合金チップを原料としてチクソモールディング法による射出成形を行った。得られた射出成形品について、金属組織および機械的性質を調査した。

成形品断面観察の結果、マグネシウム合金マトリックス中に SiC が比較的均一に分散していることを確認した。マグネシウム合金マトリックスと SiC 粒子の界面は、空隙等の欠陥が存在せず、各相の界面が良好に形成されていることを確認した。

射出成形品のビッカース硬さ、0.2%耐力および引張強さは、SiC 添加量の増加にともない増加する傾向を示した。一方、伸びは減少した。ヤング率は、SiC 添加量の増加にともない増加する傾向を示し、森-田中モデルのやや大きな値にプロットされる結果となった。

15mass%SiC 添加成形品は、AZ91Dマグネシウム合金成形品と比較し、熱伝導率は増加し、線熱膨張係数は低下した。

SiC 分散マグネシウム基複合材料については、多くの研究がなされてきた。しかしながら、工業的に実現可能性のある現実的なプロセスは確立していない。本研究で提案したプロセスは、複合化に要するコストが必要最小限であり、工業化の可能性が十分に高いと考えられる。成形条件の適正化による铸巣低減、硬質粉末による成形機スクリュウや金型の損耗影響などのプロセス面からの課題や、じん性(延性確保)、耐食性(防錆技術)などの材料面からの課題が残るものの、新しいマグネシウム基複合材料の製造方法として、その展開が期待されると考えられる。

## 参考文献

- 6-1. M. Shimada and M. Koizumi: *Zairyo* 32(1983) 103-109.
- 6-2. Y. Yamada, A. Kawasaki, Jing-Feng Li, M. Taya and R. Watanabe: *J. Japan Inst. Metals*: 56(1992) 1078-1086.
- 6-3. Suk-won Lim and T. Choh: *J. Japan Inst. Metals*, 56(1992), 1101-1107. 10.2320/jinstmet1952.56.9\_1101.
- 6-4. K. Osada, T. Hikosaka and Y. Kimura: *Aichi Industrial Technology Institute (AITEC) Report*, 2(2003), 32-35. NII 40006074962.
- 6-5. K. Osada, T. Hikosaka and Y. Kimura: *Aichi Industrial Technology Institute (AITEC) Report*, 3(2004), 14-17. NII 40006521627.
- 6-6. Palash Poddar, V. C. Srivastava, P. K. De and K. L. Sahoo: *Materials Science and Engineering A*, 460-461(2007), 357-364. 10.1016/j.msea.2007.01.052.
- 6-7. WANG Xiao-jun, HU Xiao-shi, NIE Kai-bo, WU Kun and ZHENG Ming-yi: *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 22(2012), 1912-1917. 10.1016/S1003-6326(11)61407-6.
- 6-8. K. K. Deng, X. J. Wang, Y. W. Wu, X. S. Hu, K. Wu and W. M. Gan: *Materials Science and Engineering A*, 543(2012), 158-163. 10.1016/j.msea.2012.02.064.
- 6-9. Abhilash Viswanath, H. Dieringa, K. K. Ajith Kumar, U. T. S. Pillai and B. C. Pai: *Journal of Magnesium and Alloys*, 3(2015), 16-22. 10.1016/j.jma.2015.01.001.
- 6-10. S. Aravindan, P. V. Rao and K. Ponappa: *Journal of Magnesium and Alloys*, 3(2015), 52-62. 10.1016/j.jma.2014.12.008.
- 6-11. M. J. Shen, X. J. Wang, T. Ying, K. Wu and W. J. Song: *Journal of Alloys and Compounds*, 686(2016), 831-840. 10.1016/j.jallcom.2016.06.232.
- 6-12. Xue-fei Sun, Cui-ju Wang, Kun-kun Deng, Jin-wen Kang, Yan Bai, Kai-bo Nie and Shuan-jun Shang: *Journal of Alloys and Compounds*, 727(2017), 1261-1272. 10.1016/j.jallcom.2017.08.198.
- 6-13. K. B. Nie, K. K. Deng, X. J. Wang, T. Wang and K. Wu: *Materials*

- Characterization, 124(2017), 14-24. 10.1016/j.matchar.2016.12.006.
- 6-14. Xue-fei Sun, Cui-ju Wang, Kun-kun Deng, Kai-bo Nie, Xuan-chang Zhang and Xing-yu Xiao: Journal of Alloys and Compounds, 732(2018), 328-335. 10.1016/j.jallcom.2017.10.164.
- 6-15. Song-Jeng Huang and Addisu Negashi Ali: Journal of Materials Processing Tech., 272(2019), 28-39. 10.1016/j.jmatprotec.2019.05.002.
- 6-16. Qiang Chen, Yi Meng, Yu-Shi Yi, Yuan-Yuan Wan and Sumio Sugiyama: Journal of Alloys and Compounds 774(2019), 93-110. 10.1016/j.jallcom.2018.09.345.
- 6-17. Bellam Ventatech, Pall Sandeep and M. V. A. Ramakarishna: Materials Today: Proceedings, 19(2019), 792-797. 10.1016/j.matpr.2019.08.133.
- 6-18. Qiong Xu, Yuhua Li, Hongyan Ding, Aibin Ma, Jinghua Jiang, Guobin Chen and Yegao Chen: Journal of Materials Reserch and Technology, 15(2021), 5244-5251. 10.1016/j.jmrt.2021.11.005.
- 6-19. Song-Jeng Huang, Sikkanthar Diwan Midyeen, Murugan Subramani and Chao-Ching Chiang: Metals, 11(2021), 898. 10.3390/met11060898.
- 6-20. Y. H. Chen, X. Y. Gao, K. B. Nie and K. K. Deng: Materials Science and Engineering A, 847(2022), 143273. 10.1016/j.msea.2022.143273.
- 6-21. Mahmuoud Ebrahimi, Li Zhang, Qudong Wang, Hao Zhou and Wenzhen Li: Journal of Magnesium and Alloys, 11(2023), 1608-1617. 10.1016/j.jma.2021.07.024.
- 6-22. Y. Inose, J. Kaneko and M. Sugamata: J. Japan Inst. Light Metals, 40(1990), 221-228. 10.2464/jilm.40.221.
- 6-23. Hu Lianxi and Wang Erde: Materials Science and Engineering A, 278(2000), 267-271. 10.1016/S0921-5093(99)00608-5.
- 6-24. Kunkun Deng, Juyan Shi, Cuiju Wang, Xiaojun Wang, Yewei Wu, Kaibo Nie and Kun Wu: Composites: Part A, 43(2012), 1280-1284. 10.1016/j.compositesa.2012.03.007.
- 6-25. Afshin Marin, Faramarz Fereshteh Saniee and Hamid Reza Abedi:

- Materials Science and Engineering A, 625(2015), 81-88.  
10.1016/j.msea.2014.11.050.
- 6-26. I. Balasubramanian, R. Maheswaran, V. Manikandan, Nilesh Patil, M. Ayyanar Raja and Ranganath M Singari: Procedia Manufacturing, 20(2018), 97-105. 10.1016/j.promfg.2018.02.014.
- 6-27. A. Noguchi, I Ezawa, J. Kaneko and M. Sugimata: J. Japan Inst. Light Metals: 45(1995), 64-69. 10.2464/jilm.45.64.
- 6-28. B. W. Chua, L. Lu and M. O. Lai: Composite Structures, 47(1999), 595-601. 10.1016/S0263-8223(00)00031-3.
- 6-28. S. Kawamori and T. Machida: J. Japan Soc. Technol. Plast., 47(2006), 314-317. 10.9773/sosei.47.314.
- 6-30. S. Kawamori and T. Machida: Materials Transactions, 49(2008), 304-309. 10.2320/matertrans.P-MRA2007883.
- 6-31. T. Aida, N. Takatsuji, K. Matsuki, T. Satou and S. Kamado: J. Japan Inst. Light Metals, 58(2008), 104-110. 10.2464/jilm.58.104.
- 6-32. C. Rauber, A. Lohmuller, S. Opel and R. F. Singer: Materials Science and Engineering A, 528(2011), 6313-6323. 10.1016/j.msea.2011.04.088
- 6-33. Łukasz Rogal, Piotr Bobrowski, Katarzyna Stan-Głowińska, Maciej Szlezzynger and Lidia Lityńska-Dobrzyńska: Materials Transactions, 60(2019), 704-707. 10.2320/matertrans.MC201807.
- 6-34. K. Sakakibara: J. JILM 59(2009) 464-475
- 6-35. Y. Hashimoto, M. Hino. T. Yanagiya, T. Yamaguchi, Y. Mitooka and T. Kanadani: J. Japan Inst. Met. Mater. 84(2020) 109-114.
- 6-36. 日本学術振興会高温セラミックス材料第 124 委員会: SiC 系セラミック新材料—最近の展開, (内田老鶴圃, 東京, 2001).

## 7. 総括

本研究では、チクソモールディング射出成形法によるマグネシウム基複合材料の創製を試みた。複合法として、マグネシウム合金チップにバインダーを用いることにより高濃度の強化材粒子を修飾(付着)させ、それを原料としてチクソモールディング射出成形を行う方法を考案した。実際に数種類の修飾マグネシウム合金チップによるチクソモールディング射出成形を実施し、得られたマグネシウム基複合材料について調査分析を行った。各章で得られた主要な知見を以下に総括するとともに、課題と展望について述べる。

第2章では、高濃度のカーボン添加を行うため、バインダーを用いてグラファイト粉末を付着させたグラファイト粉末修飾マグネシウム合金チップを原料として射出成形を行い、グラファイト粒子分散マグネシウム基複合材料の作製を試みた。グラファイト粉末修飾マグネシウム合金チップはチップのほぼ全面にグラファイト粉末が付着していることを確認した。グラファイト粉末は、凝集し数十 $\mu\text{m}$ の繭玉状凝集体として付着していた。成形品断面観察の結果、針状のグラファイト粒子が分散していることを確認した。グラファイト粒子とマトリックス間界面に顕著な空隙は観察されず、界面の一部には $\text{MgO}$ の微細結晶が層状に存在していた。射出成形品の0.2%耐力および引張強さは、グラファイト添加量0.5mass%において最大値を示し、それ以上の添加は耐力および引張強度を低下させた。グラファイト添加成形品のヤング率はグラファイト添加量の増加に伴い単調に低下する傾向を示し、単純な複合則の直列モデル、すなわち理論的な下限とほぼ一致した。6.9mass%グラファイト添加成形品は、AZ91Dマグネシウム合金成形品と比較し、熱伝導率は増加し、線熱膨張係数は低下した。いずれも、複合則が成り立つ範囲内であった。また、振動減衰性に大幅な向上を確認した。熔融マグネシウムとグラファイトは非常にぬれにくく複合化が困難な組み合わせであるにもかかわらず、グラファイト粒子分散マグネシウム基複合材料が製造できることを示した。新しい製造方法は、非常に簡易的な方法で複合化を達成でき、工業的にも実現可能性が高い。また、マグネシウム合金チップに修飾する強化材粒子は任意の物質が適用可能であり、汎用的なマグネシウム基複合材料の製造方法を確立できたことを示した。

第3章では、高剛性な第二相粒子を分散させるため、マグネシウム合金チップにシリコン粉末を修飾し、シリコン粉末修飾マグネシウム合金チップを原料に射出成形を行った。シリコン粉末が成形機シリンダ内でマグネシウム溶湯と *in situ* 反応を生じることで、 $\text{Mg}_2\text{Si}$  粒子が分散したマグネシウム基複合材料が得られた。成形品断面観察および X 線回折の結果、添加したシリコンはすべて $\text{Mg}_2\text{Si}$ としてマグネシウム合金マトリックス中に析出していることを確認した。STEM 観察の結果、



初晶  $Mg_2Si$  粒子とマトリックスの界面に空隙は確認されなかった。成形品断面のビッカース硬さは、シリコン添加量が増加するにつれて増加した。射出成形品のヤング率はシリコン添加量の増加にともない、複合則に則って増加する傾向を示し、20mass%Si 添加成形品のヤング率は、73GPa を示した。この結果は、ダイカスト成形されたアルミニウム合金(ADC12)のヤング率:71GPa に相当するヤング率がマグネシウム合金で得られる可能性を示し、既存金属材の置き換えと部材軽量化への展開が期待される結果となった。

第4章では、マグネシウム合金チップに  $SiO_2$  粉末を修飾し、 $SiO_2$  粉末修飾マグネシウム合金チップを原料に射出成形を行った。射出成形機シリンダ内でマグネシウム溶湯と  $SiO_2$  粉末が in situ 反応を生じることで、 $Mg_2Si$  粒子と  $MgO$  粒子がマトリックス中に分散した  $Mg_2Si+MgO$  分散マグネシウム基複合材料が得られた。成形品断面観察の結果、マグネシウム合金マトリックス中に  $Mg_2Si$  粒子および  $MgO$  粒子が分散していることを確認した。STEM-EDS 分析結果より、マグネシウム合金マトリックスと  $Mg_2Si$  粒子および  $MgO$  粒子の界面には、空隙等の欠陥が観察されなかった。金属組織の形成過程として、成形機シリンダおよび金型内で  $SiO_2$  粉末の酸素と溶湯のマグネシウムが in situ 反応し、 $SiO_2$  粉末表面から内部に向かって  $MgO$  が生成すると同時に、 $Si$  は溶湯中に溶解し  $Mg_2Si$  として再析出する反応が進行したと推定された。 $SiO_2$  添加に伴い、硬さ、ヤング率、耐力および引張強さは増加し、伸びは減少した。本検討結果は、射出成形品の金属組織形成において、 $Mg_2Si$  粒子と  $MgO$  粒子は、成形機シリンダ内および金型での反応過程で、それぞれ異なる経路により形成されていることが推定され、学術的にも興味深い現象であった。

第5章では、 $SiO_2$  添加についてさらに深く考察するため、より微細なナノメートルオーダーのシリカ粒子を添加することを検討した。シリカナノ粒子修飾マグネシウム合金チップを原料にチクソモールドイング法による射出成形を行った。成形品断面観察の結果、マグネシウム合金マトリックス中に  $Mg_2Si$  粒子および  $MgO$  ナノ粒子が分散していることを確認した。シリカナノ粒子添加成形品に分散している  $MgO$  ナノ粒子は凝集しやすく、凝集体の分布も疎となっており、 $\alpha$ - $Mg$  結晶粒径は  $SiO_2$  粉末添加成形品と比較し大きかった。シリカナノ粒子添加成形品の機械的性質について、 $SiO_2$  粉末添加成形品と比較すると、引張強さは同等であるものの、耐力が低く、伸びは大きかった。硬さおよびヤング率については、添加量に伴い増加し、 $SiO_2$  粉末添加成形品と同じ傾向を示した。 $SiO_2$  添加による成形品の金属組織は、添加する  $SiO_2$  粒子径によらず同様な過程で形成されることを示す一方、 $SiO_2$  粒子径によって細部に差異が生じ、機械的性質に影響を与えることを明らかにした。

第6章では、現在まで多くの研究がなされてきた SiC 分散マグネシウム基複合材料について、SiC 粉末修飾マグネシウム合金チップを原料に射出成形を行った。成形品断面観察の結果、マグネシウム合金マトリックス中に SiC 粒子が比較的均一に分散していることを確認した。マグネシウム合金マトリックスと SiC 粒子の界面には、空隙等の欠陥が存在せず、各相の界面が良好に形成されていた。射出成形品のビッカース硬さ、0.2%耐力および引張強さは、SiC 添加量の増加にともない増加する傾向を示した。一方、伸びは減少した。ヤング率は、SiC 添加量の増加にともない増加する傾向を示し、森-田中モデルよりやや大きな値にプロットされる結果となった。15mass%SiC 添加成形品では、AZ91Dマグネシウム合金成形品と比較し、熱伝導率は増加し、線熱膨張係数は低下した。比剛性の観点で、射出成形法による SiC 粒子分散マグネシウム基複合材料は、部材の軽量化に有効であることを示した。SiC 分散マグネシウム基複合材料については、多くの研究がなされてきた。しかしながら、工業的に実現可能性のある現実的なプロセスは確立していない。本研究で提案したプロセスは、複合化に要するコストが必要最小限であり、工業化の可能性が期待される結果となった。

第2章から第6章におよび、グラファイト粉末、シリコン粉末、SiO<sub>2</sub> 粉末、シリカナノ粒子および SiC 粉末をマグネシウム合金チップに修飾(付着)させ、それを原料にチクソモールディング法による射出成形を実施し、得られた各種マグネシウム基複合材料の特性について調査した。それぞれのマグネシウム基複合材料(最大添加量)の特性について、AZ91D マグネシウム合金の特性と共に、Table 7-1 に特性を示す。

Table 7-1 Mechanical Properties of Magnesium-Based Composites.

|                            | Hardness (HV) | Proof stress (MPa) | Tensile strength (MPa) | Elongation (%) | Young's modulus (GPa) |
|----------------------------|---------------|--------------------|------------------------|----------------|-----------------------|
| AZ91D                      | 73            | 152                | 198                    | 1.6            | 43                    |
| Graphite 6.9mass%          | 61            | 137                | 147                    | 0.3            | 37                    |
| Si 20mass%                 | 186           | -                  | 130                    | 0.02           | 73                    |
| SiO <sub>2</sub> 5.1mass%  | 88            | 206                | 207                    | 0.2            | 49                    |
| nSiO <sub>2</sub> 6.8mass% | 102           | 205                | 217                    | 0.3            | 51                    |
| SiC 15mass%                | 102           | 211                | 212                    | 0.2            | 55                    |

AZ91D マグネシウム合金成形品に対し、硬さについては 20mass%Si 添加成形品が約 2.5 倍、耐力については 15mass%SiC 添加成形品が約 1.4 倍、ヤング率については 20mass%Si 添加成形品が約 1.7 倍の値が得られた。これらについて一貫して言えることは、射出成形品中に分散している粒子とマトリックスの界面は非常に良好であり、ヤング率や熱的性質等の物性値が複合

則に従っている点である。複合材料は、「異質で異形の材料を組み合わせて合成することによって、単体では持ち合わせていなかった特性を実現し、要求に適合する優れた性質を持つ材料を創造する方法を材料の複合法といい、こうして作られた材料が複合材料」と定義されている<sup>7-1)</sup>。本研究の製造方法によるマグネシウム基複合材料は、まさしくこの定義に従った「複合材料」が創製できると宣言できる。第1章でも示したように、今までに複合材料については数多くの研究がなされ、優れた特性が報告されてきた。しかしながら、実用化されている例はほぼ無いに等しい。その理由は、コストが高く、形状等の制約があるためである。新しい材料を創製した際に、その材料が部品や製品に適用されなければ、社会に貢献したことにはならない。本研究の製造方法は、原料のみに工夫を加えており、チクソモーディング射出成形機や金型は従来のものがそのまま使用でき、コスト上昇は強化材粒子の費用とそれを修飾する工程の費用のみであり、コストミニマムでマグネシウム基複合材料が製造できる。また、複合化できる強化材は、粒径数マイクロメートル程度の粒子に近い形状であることが必須であるが、広範囲の強化材に適用できる汎用性を有している。

しかしながら、実用化に向けては、まだ多くの課題が残されている。以下に一例を示す。

#### <プロセス面での課題>

- ・修飾マグネシウム合金チップの量産方法の確立
- ・成形条件のさらなる最適化
- ・硬質粉末による成形機スクリーや金型の損耗影響把握
- ・複合材料のリサイクル技術の確立

#### <材料面での課題>

- ・アプリケーションに応じた特性の最適化  
(剛性、靱性(延性)、耐食性(防錆技術))
- ・二次加工性(切削性等)の把握

これらの課題については、現在粛々と検討対応中である。

修飾マグネシウム合金チップを原料にチクソモーディング射出成形する新複合法を提案し、得られたマグネシウム基複合材料について議論した。新複合法は、マグネシウム基複合材料の製造方法として非常に有望であると結論付けられる。新しいマグネシウム基複合材料が社会実装され、持続可能な社会を実現に貢献していくことが期待される。

## 参考文献

7-1. 西田義則: 金属基複合材料入門, (コロナ社, 東京, 2001).



## 研究業績

### <原著論文>

1-1. 秀嶋 保利, 前田 郁也, 福田 忠生, 尾崎 公一:「AZ91D 合金射出成形品の金属組織, 機械的性質および熱的性質に及ぼすグラファイト添加の影響」:日本金属学会誌 86(2022) 237-244.

1-2. Yasutoshi Hideshima, Fumiya Maeda, Tadao Fukuta, Koichi Ozaki:Effect of Graphite Addition on Microstructure, Mechanical Properties and Thermal Properties of Injection Molded AZ91D Alloy:Materials Transactions 65(2024) (in press).

2章に対応

2-1. 秀嶋 保利, 前田 郁也, 福田 忠生, 尾崎 公一:「AZ91D 合金射出成形品の金属組織, 硬さおよびヤング率に及ぼすシリコン添加の影響」:日本金属学会誌 87(2023) 186-191.

2-2. Yasutoshi Hideshima, Fumiya Maeda, Tadao Fukuta, Koichi Ozaki: Effect of Silicon Addition on Microstructure, Hardness and Young's Modulus of Injection Molded AZ91D Alloy:Materials Transactions 65(2024) (in press).

3章に対応

3. 秀嶋 保利, 前田 郁也, 福田 忠生, 尾崎 公一:「射出成形法による SiC 粒子分散 AZ91D マグネシウム合金基複合材料の作製と諸特性」:軽金属 74(2024) (掲載決定).

6章に対応

## <学会発表>

1. ○秀嶋 保利, 前田 郁也, 福田 忠生, 尾崎 公一:「AZ91D 合金射出成形品の機械的性質および減衰性に及ぼすグラファイト添加の影響」:日本金属学会 2022年秋期(第 171 回)講演大会 (2022.9.22), 福岡工業大学, (福岡・日本).
2. ○秀嶋 保利, 前田 郁也, 福田 忠生, 尾崎 公一:「AZ91D 合金射出成形品のヤング率に及ぼすシリコン添加の影響」:日本金属学会 2022年秋期(第 171 回)講演大会(2022.9.22), 福岡工業大学, (福岡・日本).
3. ○秀嶋 保利, 前田 郁也, 福田 忠生, 尾崎 公一:「AZ91D 合金射出成形品の金属組織および機械的性質に及ぼす SiO<sub>2</sub> 添加の影響」:日本金属学会 2023 年春期(第 172 回)講演大会 (2023.3.9), 東京大学, (東京・日本).
4. ○秀嶋 保利, 前田 郁也, 福田 忠生, 尾崎 公一:「AZ91D 合金射出成形品の金属組織および機械的性質に及ぼす SiC 添加の影響」:軽金属学会第 144 回春期大会(2023.5.13), 香川大学, (高松・日本).
5. 秀嶋 保利, ○前田 郁也, 福田 忠生, 尾崎 公一:「アモルファスシリカ添加 AZ91D マグネシウム合金射出成形体の機械的性質」:日本金属学会 2023 年秋期(第 173 回)講演大会 (2023.9.21), 富山大学, (富山・日本).
6. ○秀嶋 保利, 前田 郁也, 福田 忠生, 尾崎 公一:「マイクロ/ナノ SiO<sub>2</sub>を添加した AZ91D マグネシウム合金射出成形品の組織と機械的性質」:第 15 回 軽金属学会中国四国支部講演大会 (2023.10.14), 鳥取大学, (鳥取・日本).
7. ○秀嶋 保利, 前田 郁也, 福田 忠生, 尾崎 公一:「マイクロ/ナノ SiO<sub>2</sub>を添加した AZ91D マグネシウム合金射出成形品の組織と機械的性質」:日本金属学会・日本鉄鋼協会中国四国支部 第 53 回 若手フォーラム (2023.12.13), ピュアリティまきび, (岡山・日本).

<国内特許出願>

1. 発明者: 尾崎 公一, 福田 忠生, 秀嶋 保利, 中村 英文, 出願日: 2020.03.23, 出願番号: 特願 2020-050632, 公開番号: 特開 2021-147681, 発明の名称: 「マグネシウムチクソモールディング射出成形用材料」
2. 発明者: 秀嶋 保利, 加藤 誠, 尾崎 公一, 福田 忠生, 出願日: 2020.11.16, 出願番号: 特願 2020-190118, 公開番号: 特開 2021-152206, 発明の名称: 「粉末修飾マグネシウム合金チップの製造方法」
3. 発明者: 秀嶋 保利, 中村 英文, 加藤 誠, 出願日: 2020.11.16, 出願番号: 特願 2020-190119, 公開番号: 特開 2021-152207, 発明の名称: 「粉末修飾マグネシウム合金チップの製造方法」
4. 発明者: 前田 郁也, 秀嶋 保利, 岩下 節也, 内菌 駿介, 尾崎 公一, 福田 忠生, 出願日: 2021.3.30, 出願番号: 特願 2021-056781, 公開番号: 特開 2022-1533979, 発明の名称: 「チクソ成形用材料、チクソ成形用材料の製造方法およびチクソ成形体」
5. 発明者: 秀嶋 保利, 岩下 節也, 前田 郁也, 内菌 駿介, 尾崎 公一, 福田 忠生, 出願日: 2021.3.30, 出願番号: 特願 2021-057130, 公開番号: 特開 2022-154213, 発明の名称: 「チクソ成形用材料、チクソ成形用材料の製造方法およびチクソ成形体」
6. 発明者: 内菌 駿介, 岩下 節也, 秀嶋 保利, 前田 郁也, 尾崎 公一, 福田 忠生, 出願日: 2021.3.30, 出願番号: 特願 2021-057131, 公開番号: 特開 2022-154214, 発明の名称: 「チクソ成形用材料、チクソ成形用材料の製造方法およびチクソ成形体」
7. 発明者: 前田 郁也, 秀嶋 保利, 岩下 節也, 内菌 駿介, 尾崎 公一, 福田 忠生, 出願日: 2021.3.30, 出願番号: 特願 2021-056784, 公開番号: 特開 2022-153982, 発明の名称: 「チクソ成形用材料、チクソ成形用材料の製造方法およびチクソ成形体」



8. 発明者: 岩下 節也, 秀嶋 保利, 竹内 哲彦, 前田 郁也, 内菌 駿介, 出願日: 2021.3.30, 出願番号: 特願 2021-057453, 公開番号: 特開 2022-154421, 発明の名称: 「チクソモールディング用Mg基複合材料チップ、成形品、およびチクソモールディング用Mg基複合材料チップの製造方法」
9. 発明者: 内菌 駿介, 秀嶋 保利, 岩下 節也, 竹内 哲彦, 前田 郁也, 出願日: 2022.12.28, 出願番号: 特願 2021-213932, 公開番号: 特開 2023-97684, 発明の名称: 「チクソ成形用材料およびチクソ成形用材料の製造方法」
10. 発明者: 秀嶋 保利, 岩下 節也, 前田 郁也, 内菌 駿介, 尾崎 公一, 福田 忠生, 出願日: 2022.12.28, 出願番号: 特願 2022-211886, 発明の名称: 「チクソ成形用体」
11. 発明者: 秀嶋 保利, 岩下 節也, 前田 郁也, 内菌 駿介, 尾崎 公一, 福田 忠生, 出願日: 2022.12.28, 出願番号: 特願 2022-211887, 発明の名称: 「チクソ成形体およびチクソ成形用材料」
12. 発明者: 岩下 節也, 竹内 哲彦, 秀嶋 保利, 前田 郁也, 内菌 駿介, 尾崎 公一, 福田 忠生, 出願日: 2022.12.28, 出願番号: 特願 2022-211888, 発明の名称: 「チクソ成形用材料、チクソ成形用材料の製造方法およびチクソ成形体」
13. 発明者: 内菌 駿介, 秀嶋 保利, 岩下 節也, 竹内 哲彦, 前田 郁也, 尾崎 公一, 福田 忠生, 出願日: 2022.12.28, 出願番号: 特願 2022-211889, 発明の名称: 「チクソ成形体、チクソ成形用材料およびチクソ成形用材料の製造方法」
14. 発明者: 前田 郁也, 秀嶋 保利, 岩下 節也, 内菌 駿介, 竹内 哲彦, 尾崎 公一, 福田 忠生, 出願日: 2022.12.28, 出願番号: 特願 2022-211890, 発明の名称: 「チクソ成形体およびチクソ成形用材料」
15. 発明者: 前田 郁也, 秀嶋 保利, 岩下 節也, 内菌 駿介, 尾崎 公一, 福田 忠生, 出願日:

2022.12.28, 出願番号: 特願 2022-211891, 発明の名称: 「チクソ成形体、チクソ成形用材料およびチクソ成形用材料の製造方法」

16. 発明者: 内菌 駿介, 秀嶋 保利, 岩下 節也, 前田 郁也, 尾崎 公一, 福田 忠生, 出願日: 2022.12.28, 出願番号: 特願 2022-211892, 発明の名称: 「チクソ成形体、チクソ成形用材料およびチクソ成形用材料の製造方法」

17. 発明者: 秀嶋 保利, 内菌 駿介, 岩下 節也, 前田 郁也, 尾崎 公一, 福田 忠生, 出願日: 2022.12.28, 出願番号: 特願 2022-211893, 発明の名称: 「チクソ成形体、チクソ成形用材料およびチクソ成形用材料の製造方法」

18. 発明者: 岩下 節也, 竹内 哲彦, 秀嶋 保利, 前田 郁也, 内菌 駿介, 尾崎 公一, 福田 忠生, 出願日: 2022.12.28, 出願番号: 特願 2022-211894, 発明の名称: 「チクソ成形体、チクソ成形用材料およびチクソ成形用材料の製造方法」

## <受賞歴>

1. 令和4年度(第26回)日本マグネシウム協会賞 技術賞【団体】，セイコーエプソン株式会社、岡山県立大学(代表者:セイコーエプソン株式会社技術開発本部 秀嶋 保利):「チクソモールディング法によるマグネシウム基複合材料の創製」(2023)，一般社団法人日本マグネシウム協会，(東京・日本)。
2. 第15回 軽金属学会中国四国支部講演大会 優秀講演賞，岡山県立大学大学院 秀嶋 保利，鳥取大学，(鳥取・日本)。

## 謝辞

本研究は、筆者がセイコーエプソン株式会社に所属しながら社会人大学院生として、岡山県立大学大学院情報系工学研究科博士後期課程システム工学専攻で行った研究をまとめたものです。研究を進めるにあたりお世話になった方々へ、末筆ながら感謝を述べさせていただきます。

本研究を遂行するにあたり、終始懇切なるご指導賜りました岡山県立大学情報工学部情報システム工学科尾崎公一教授、福田忠生准教授に、深甚なる感謝の意を表します。2017年9月に初めて連絡をさせて頂き、紆余曲折がありました。ここまで研究をまとめることができましたのは、先生方の御力添えなくしては成し遂げられませんでした。

本論文の審査及び有益なご助言をいただきました岡山県立大学情報工学部情報通信工学科末岡浩治教授に、厚く御礼申し上げます。また、論文執筆に際し有益な御討論、御助言をいただきました熊本大学工学部材料・応用科学科(物質材料工学)安藤新二教授、岡山県立大学情報工学部情報システム工学科金崎真人助教に厚く御礼申し上げます。実験、解析に協力いただきました、岡山県立大学応用材料学研究室マグネシウム班の学生の皆様に、厚く御礼申し上げます。

本研究を遂行するにあたり、ご支援を賜りました株式会社日本製鋼所の皆様、日本マテリアル株式会社の皆様、株式会社藤岡エンジニアリングの皆様、ネクサス株式会社の皆様、日本精蠟株式会社の皆様、一般社団法人日本マグネシウム協会の皆様に、厚く御礼申し上げます。

晴れの日も雨の日も、一緒に実験、解析、議論し、協力してくれたセイコーエプソン(株)前田郁也氏に、衷心より感謝申し上げます。また、共に実験を推進して頂きました、岩下節也氏、竹内哲彦氏、内菌駿介氏、分析 CAE センターの皆様に、厚く御礼申し上げます。私が進学することに関して多大なるご支援を賜りましたセイコーエプソン(株)の関係者の皆様に、厚く御礼申し上げます。

最後に、博士課程入学を快く承諾し終始笑顔で支えてくれた妻 愛、息子 琳太郎、娘 郁美に、心から感謝します。ありがとうございました。