

	おおはし さとし
氏 名	大橋 諭
授 与 学 位	博士 (工学)
学位授与年月日	平成27年7月8日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第2項
最 終 学 歴	平成15年3月 東北大学大学院理学研究科化学専攻博士課程前期課程修了
学位論文題目	準結晶を含む Mg 合金の微細構造と界面整合性
論文審査委員	主査 東北大学教授 蔡 安邦 東北大学教授 小池 淳一 東北大学教授 大谷 博司

要 約

準結晶は正二十面体対称性を有する複数のシェルで構成されたクラスターが空間を充填し、全体として長周期規則構造を保持している。最大の特徴は5回、10回などの従来の結晶学では禁制な回転対称性と準周期構造を併せ持つことである。準結晶は一般的な合金と比較して高い硬度を有することから、Mg合金の分散・析出強化材料として着目されている。Mg合金は軽量で実用強度もあり、輸送コストや環境負荷低減の観点から、近年では構造材料としての注目度が増している。先行研究としてZn-Mg-Y準結晶を強化相としたMg-Zn-Y圧延材・押出材等があり、商用のMg合金と比較して十分な強度が得られている。しかしながら、Zn-Mg-Y系では準結晶の形成領域が狭い上に、周辺に複数の結晶相が存在し、Mg相との二相共存領域も狭いことから準結晶分散組織の制御が容易ではないことが課題である。

本研究では新規の準結晶としてZn-Mg-Zr準結晶とMg-Cd-Yb準結晶を選択し、準結晶の形成と構造について調べると共に準周期/周期界面構造の観点から分散・析出強化相としての適性を検証した。まずは各系において準結晶の形成領域・準結晶相と共存する相・Mg相との二相共存領域の有無について調べ、準結晶相を含む部分状態図を作成した。状態図を基に作製した単相の準結晶試料について構造を解明すると共に、準結晶-Mg相の二相共存領域が形成される要因について準結晶/Mg界面の整合性の観点から調査した。さらに、各系において準結晶分散Mg合金を作製し、組織観察および機械的性質の評価を実施した。以下に、本研究で得られた知見を要約する。

【Zn-Mg-Zr系における準結晶の形成と構造】

Zn-Mg-Zr系では格子系の異なる単純立方型準結晶(P)と面心立方型準結晶(F)、ならびに1/1近似結晶(AP)の形成が組成によって制御できることを明らかにした(図1)。1/1近似結晶は準結晶と同一の20面体対称性を有するクラスターが体心立方に配列された構造である。これらの三相は形成される領域が近接しており、とくに面心立方型準結晶

と 1/1 近似結晶は原子数比で 1~2%程度しか離れていない。両者と比べると単純立方型準結晶の形成領域はやや離れた領域に存在する。また、Zn-Mg-Zr系においては準結晶と Mg 相の二相共存領域が存在せず、二相は Zn_2Mg で結ばれている。Zn-Mg-(Zr, Hf)における 1/1 近似結晶の結晶構造は同一であり、Zn-Mg-Hf 1/1 近似結晶の高分解能電子顕微鏡観察において、重い Hf 原子位置の特定により、20 面体対称性を有する 2 種類のクラスターが規則性をもって配置することを明らかにした。面心立方型準結晶においてもこの 2 種類のクラスターの規則性が確認された。このことが準結晶と近似結晶の形成領域の大小および形成領域の位置に関係していると考察される。

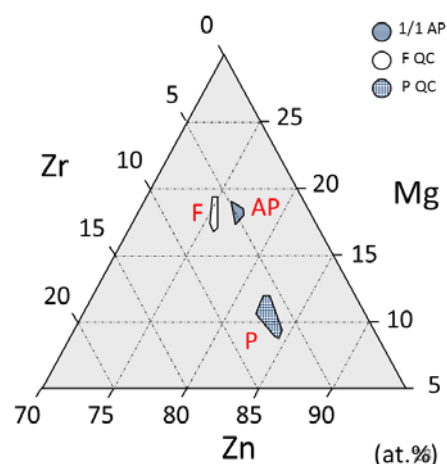


図 1. Zn-Mg-Zr 系における部分等温状態図 (550°C) .

【Mg-Cd-Yb 系における準結晶の形成と構造】

Mg-Cd-Yb 系では準結晶相が $Mg_xCd_{(84-x)}Yb_{16}$ 、 $x=0\sim60$ の広い領域で形成され、かつ Mg 相と二相共存できる (図 2)。 $Mg_{(100-4x)}Cd_{3x}Yb_x$ ($x=1\sim12$)の各試料について熱分析を実施し、準結晶-Mg 相の縦断面状態図を作成した結果、両相は $Mg_{68}Cd_{24}Yb_8$ 、462°C で共晶反応を示すことが明らかとなった。共晶点近傍の $Mg_{72}Cd_{20}Yb_8$ では典型的な共晶組織であるラメラ組織と柱状組織が混在する組織を呈しており、Mg 相をロッドとした柱状組織の断面では明瞭なファセットが観察された。粉碎された $Mg_{72}Cd_{20}Yb_8$ の破面には脆性破壊された準結晶相と延性破壊された Mg 相が明瞭に区分され、延性破壊された Mg 相の形状から、Mg 相が特定の結晶方位を保持して形成されていることが示唆された。また、準結晶相は Mg_2Yb 相とも二相共存することが明らかとなった。

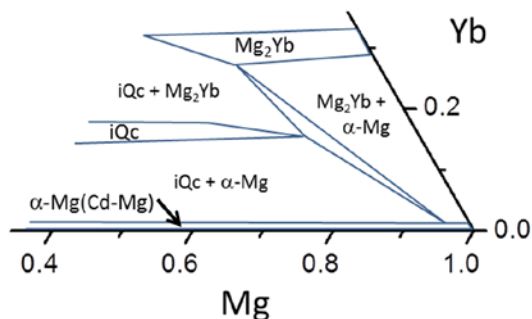


図 2. Mg-Cd-Yb 系における部分等温状態図 (400°C) .

【準結晶/Mg 界面の整合性と方位関係】

準結晶/Mg の方位観察から Mg-Cd-Yb 系では準結晶の直交する 3 つの 2 回対称軸と Mg の [0001]、[2-1-10]、[01-10] 軸がそれぞれ並行である、という特定の方位関係が見出された。このような準結晶/Mg の方位関係は Zn-Mg-Zr 系では確認されず、Zn-Mg-Y 系では類似した方位関係が複数存在すると報告されているが、Mg-Cd-Yb 系ほど明確ではない。格子面間隔の比較から、Mg の主要な方位の面間隔 (例えば {10-10}、(0002) 等) と準

結晶の主要な方位の面間隔である 2 回対称面と 5 回対称面が最も一致するのは Mg-Cd-Yb 系であることが明らかにされた。また、準結晶の 2 回対称面と Mg の(0002)面で構成された整合な界面も観察された (図 3)。整合な界面の形成は界面エネルギーを小さくすることを意味しており、格子面間隔のマッチングの良さが整合な界面を形成する要因であると共に、Mg-Cd-Yb 系において準結晶相と Mg 相の二相共存領域が広い理由であると考察できる。また、Mg-Cd-Yb 準結晶の局所構造に着目すると準結晶の Yb 原子の配置と純 Mg の Mg 原子の配置は良く一致しており、整合界面の形成に有利である。さらに Mg 基である Mg-Cd-Yb 準結晶においては準結晶中の Mg とマトリックス中の Mg とが共有されることも安定な界面が形成される要因と考えられる。整合界面は引張や圧縮等の応力下において破壊の起点となり難いため、Mg-Cd-Yb 準結晶が機械的性質の向上に有利であると推察される。

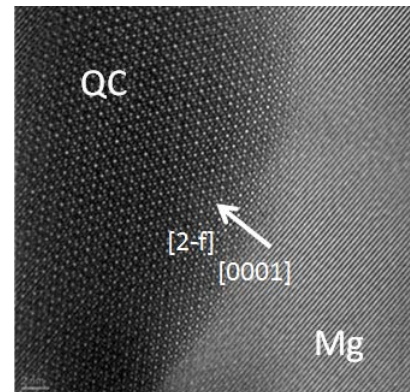


図 3. Mg₉₆Cd₃Yb₁における準結晶/Mg 界面の TEM 像.

【準結晶分散 Mg 合金の機械的性質】

状態図を基に合金粉末作製した Mg₉₈Zn_{1.7}Zr_{0.1}~Mg₉₅Zn_{4.6}Zr_{0.3} 押出材の室温における引張強度は約 255 MPa、伸びは 8~13%を示し、純 Mg 押出材 (粉末冶金) の引張強度 236 MPa、伸び 5.7%に比べると機械的性質の向上は小さかった。一方、Mg_(100-4x)Cd_{3x}Yb_x (x=0~4) 300°Cの押出材は準結晶の体積率に応じて室温における引張強度が 270~366 MPa (伸びは 2%~10%) を示し、押出温度が 250°Cの場合、その値が 400 MPa を超える引張強度を示し、機械的性質が大きく向上した。特に Mg₉₅Cd_{4.5}Yb_{0.5}~Mg₉₂Cd₆Yb₂押出材では 150°Cにおける引張強度が 270~290 MPa (伸び 24~38%) を示し、Mg₉₅Zn_{4.6}Zr_{0.3}押出材の 156 MPa (伸び 13.6%)、純 Mg 粉末押出材の 110 MPa (伸び 15%) と比べて、機械的性質の向上が顕著であった。これらの機械的性質の向上は準結晶/Mg の整合界面が要因と考察した。

以上の結果から整合界面を有する Mg-Cd-Yb 準結晶相が Mg 合金の機械的性質 (強度・延性) の向上に特に有用であることが示された。Mg-Cd-Yb 系は準結晶の効果を検証するモデルとして理想的な系であると結論した。