

氏名	Kim 金	Yeong 榮	Hwan 煥
授与学位	博士（工学）		
学位授与年月日	平成4年3月27日		
学位授与の根拠法規	学位規則第5条第1項		
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 材料物性学専攻		
学位論文題目	粒子分散型非晶質アルミニウム合金の組織と機械的性質に関する研究		
指導教官	東北大学教授 増本 健		
論文審査委員	東北大学教授 増本 健 東北大学教授 渡辺 龍三 東北大学教授 井上 明久		

論文内容要旨

液体急冷法のめざましい発展に伴い、非晶質化が困難であるとされてきた Al 合金でも非晶質単相合金が作製できるようになり、軽量高強度材料として期待されている。この理由は、非晶質が無秩序な原子配列と共に均質かつ等方性を有しており、その特有の変形および破壊機構を利用して高強度と同時に高靱性を合わせ持たせることが可能となるためである。しかしながら、従来の非晶質 Al 合金は熱的安定性が低く、しかも脆いので、実用合金としては程遠い材料であると認識されてきた。

このように、非晶質 Al 合金に切望されてきた高強度と高靱性を合わせ持つ合金系が見出されたのはごく最近のことであり、井上らが見出した非晶質 Al-希土類金属-遷移金属系合金がその典型的な例であり、従来のジェラルミン合金の約2倍にも達する1000MPa以上の高強度と粘さを有する画期的材料である。しかしながら、合金中には溶質元素量を約10~20at%含んでおり、しかもその中には反応性が強く高価な希土類金属を約5~10at%も含んでいるため、実用的に問題になると思われる。このような観点から、本研究において低溶質濃度域で高強度と同時に高靱性を持つ非晶質 Al 合金の探索を行ったところ、Al を約90at%以上含んだ Al-希土類金属-遷移金属系の3元および4元合金で、非晶質相中にナノ Al 粒子が均一に分散している時、粘さを損なうことなく同組成の非晶質単相合金よりも約2倍にも達する超高張力が得られることを見出した。

本研究は、軽量高強度材料として意義あるこの合金の作製方法として、冷却速度制御と熱処理制御の両方法を用い、得られた非晶質単相あるいは非晶質と fcc-Al 相との2相合金における組織、

熱的安定性、粘弾性挙動、電気抵抗と室温あるいは高温における機械的性質を調べ、高強度材料開発の一つの手法としての可能性を探ると共に、その強化機構に関する知見を得ようとして行ったものである。得られた結論は各章ごとに以下のように要約される。

第1章では、本研究の目的とその背景、および従来の研究との関連性について述べた。

第2章では、本研究に用いた実験方法について述べた。とくに、非晶質相中に fcc-Al 粒子を分散する作製方法として、単ロール型液体急冷法を用いて、ロールの回転速度及び噴出時の溶湯温度をコントロールする方法と、液体急冷により得られた非晶質単相合金を熱処理してナノスケールの fcc-Al 粒子を均一に分散させる方法について概説し、続いて特性評価方法について簡単に述べた。

第3章では、非晶質相中にナノ fcc-Al 粒子を分散させるための条件および形成範囲について述べ、最終的に工業的あるいは材料物性学的に意義ある最適組成を選択した。このナノ fcc-Al 粒子分散型非晶質合金は、連続冷却曲線あるいは等温時間変態曲線の定性図から、冷却速度あるいは熱処理のいずれの手法によっても作製可能であることを見出した。非晶質相のせん断すべり変形・破壊を制御するためには局所的な原子の集団運動が起こるせん断すべり変形帯の厚みよりも小さい約 200nm 以下のナノ粒子が均質に分散し、このせん断すべりに対する有効な抵抗体として働くことが重要であるが、この条件を最も満足するためには急冷凝固の際非晶質単相合金が得られ、その結晶化過程が2段階で起こると同時に、後の冷却速度あるいは熱処理条件を制御することにより低温側で fcc-Al 粒子を折出させることが必要であることが明らかになった。このようにして、Al-Ln-Ni 系 3 元合金において $Al_{88}Ln_2Ni_{10}$ が最適組成として選択された。

第4章では、第3章で選んだ $Al_{88}Y_2Ni_{10}$ を基本組成とし、比較材料として $Al_{88}Ce_2Ni_{10}$ を用い、単ロール型液体急冷法により非晶質単相合金を作製した後、この合金を種々の条件下で熱処理を施して fcc-Al 粒子を非晶質相中に分散させ、その組織、熱的安定性および機械的性質について調べた。折出した fcc-Al 粒子は時効温度、時間あるいはその折出量 (V_f) に殆ど依存せず、約 575K 以上の高温域で化合物が折出する前までは約 5~12nm 径のほぼ一定な値を保持する。また、熱的安定性は V_f の増加に伴い上昇することから、この 2 相合金を温間押し出し、ホットプレス等でより容易に固化成形できる可能性を示唆した。引張強さは、 $Al_{88}Ce_2Ni_{10}$ 合金では非晶質相が粘さを失わない $V_f=26\%$ まで直線的に増大し、これは内部欠陥を殆ど含んでいない完全結晶に近いナノ Al 粒子が非晶質母相のせん断すべり変形を抑制するためと解釈した。この考えは、非晶質単相合金よりも 2 相組織合金の引張破断面上に粘性的流動により生じる脈状模様の割合が増えるという結果から説明できた。

高温引張変形中でも生成する fcc-Al 相は約 15nm 径のナノ粒子であり、最終の破断面近傍の大きな変形部分でも大部分の粒子は影響を受けていないことから、この粒子は高温の大きな応力下でも殆ど完全結晶性を保っているといえる。高温引張変形中でのナノ fcc-Al 粒子の折出は、変形応力

集中域で生じる断熱的溫度上昇により優先的に誘起されると同時に、折出によって強化されるために変形を抑制し、次々とせん断すべり変形帯が伝播するために伸びも大きくする。いわゆる結晶化誘起伸び現象を示しており、 $Al_{88}Ce_2Ni_{10}$ 合金では465Kの比較的低温側で約44%の大きな伸びを示した。

第5章では、単ロール型液体急冷法における冷却速度（ロール回転速度や噴出時の溶湯の温度）を制御することにより、Al-Y-Ni系3元及びAl-Ln-Ni-M（ $Ln=Y, Ce$, $M=Fe, Co$ 等の遷移金属）系4元合金において、非晶質とナノfcc-Alからなる2相合金を作製し、その組織、熱的安定性、機械的性質および強化機構を調べた。冷却速度が減少するに従いfcc-Al粒子の V_f は増加し、粒子径も約3nmから50nmまで大きくなる。この粒子はその内部に欠陥が殆ど含まれていないほぼ完全な構造であった。熱的安定性は熱処理材と同様に V_f の増加と共に上昇し、fcc-Al粒子の折出により非晶質相が安定化していることを示した。引張強さは、非晶質相の粘さが維持している限り、 V_f の増加と共に単調に増大し、引張破断面には著しい粘性的流動が見られた。これはナノfcc-Al粒子が非晶質相の変形に対する抵抗体として働いたことに起因すると説明した。引張強さの最高値は $Al_{88}Ce_2Ni_{10}Fe_1$ 合金において $V_f=25\%$ で1560MPaにも達し、実用ジェラルミンの約3倍にも相当した。

以上の第4と第5章に述べたナノfcc-Al粒子による非晶質相の強化現象は、単純な複合則を適用して求めたfcc-Al粒子の強さがAl完全結晶の理論値に近いことから、高強度のナノfcc-Al粒子の分散効果によるものと推察した。

また、fcc-Al粒子の折出による熱的安定性の上昇は、 V_f の増加につれてfcc-Al相の格子定数が低下した実験結果と、非晶質Al-Ln-M合金において溶質元素の総量（ $Ln+M$ ）が増えるに伴い結晶化温度が上昇したという文献の結果から、 V_f の増加と共にfcc-Al相から非晶質相中にAl以外の溶質元素が拡散し、濃縮されるためと推察した。

第6章では、本研究に用いたナノfcc-Al粒子分散型非晶質合金の母相に相当する非晶質 $Al_{88}Ln_2Ni_{10-x}M_x$ （ $Ln=Y, Ce$ 等の希土類金属、 $M=Mn, Fe, Co$ 等の遷移金属）合金における熱的安定性、電気抵抗および機械的性質を調べると共に、この機械的性質と構造変化との関連性について調べた。この非晶質合金の熱的および機械的性質はAlとLn元素が一定の時M量の増加に伴い単調に増大する。これは短範囲クラスター構造を有すると考えられるAl-M原子対の結合力に大きく依存するためと考えた。また、合金中のNi原子がAl-Mの短範囲クラスターの構造になんらかの変化をもたらす、高強度と同時に高延性を付与すると推察した。

以上のように、ナノfcc-Al粒子を非晶質相中に均一に分散することにより、非晶質単相状態よりも約2倍にも達する高強度と同時に高延性を示すことが明らかになった。このような新しい手法はさらに高い強度を求めめるための一つの指針になると思われる。なお、fcc-Al粒子自体の性質やこの粒子が分散することによる強化機構についてはまだ十分に明かでなく、今後の研究が待たれる。

審 査 結 果 の 要 旨

近年、省エネルギー、高速化などの観点からアルミニウム合金の高強度化についての研究が盛んに行われている。とくに、組織の緻密化、強力繊維の複合化が研究の主流となっている。本研究は、このような従来の手法とは異なる発想にもとづいて、非晶質相中にナノスケールの粒子を微細に分散させて高強度を得ることを見出したもので、その結果を全7章にわたって纏めている。

第1章は序論であり、本研究の背景と目的について述べている。

第2章では、使用した試料および実験方法について述べている。

第3章では、非晶質相中にナノスケールの粒子を分散させる方法について考察し、液体からの急冷速度を制御する方法と、急冷した非晶質相を低温で熱処理する方法があり、また非晶質合金として低温で母金属が折出し易い合金を選択する必要があることを指摘している。そして、Al-Ni-Y系合金を用いて粒子が分散した非晶質相が得られることを実証している。

第4章では、熱処理によってナノスケールAlが非晶質相中に折出する条件を明らかにし、その機械的性質におよぼす粒子の分散状態の効果を調べている。その結果、約10nm径のAl粒子が約25vol%分散したAl-Ce-Ni系合金において、1380MPaという最高強度が得られ、現用ジュラルミンの約2倍に達することを見出し、その強化機構を考察している。

第5章では、冷却速度を変えたAl-Ni-Y、Al-Ni-Ceなどの合金中に折出するAl粒子の折出状態を調べ、熱処理の場合と同様に、Al粒子の微細分散によって強度が向上することを見出し、Fe lat %を添加したAl-Ni-Ce合金で1560MPaに達し、しかも延性も増大することを明らかにしている。このようなAl粒子分散の効果は、非晶質自体の高強度に加え、完全結晶に近いナノスケールの粒子が非晶質相の変形抵抗として働くためであると結論している。

第6章では、非晶質Al-希土類金属-遷移金属系合金の構造、熱安定性、電気抵抗、機械的性質などを調べた結果を纏め、構造と物性との関連性を議論している。

第7章は総括である。

以上要するに、本論文は、非晶質アルミニウム合金中にナノスケールのAl粒子を分散させることによって、非晶質単相よりさらに高い強度が得られるという新しい現象を見出し、その生成条件と強化機構を考察したものであり、材料物性学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。