

| | | |
|-----------|--|----------|
| 氏 名 | Zhang 張 | Tao 涛 |
| 授与学位 | 博士（工学） | |
| 学位授与年月日 | 平成5年3月25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 | ガラス遷移を示す金属-金属系アモルファス 合金の生成と性質に関する研究 | |
| 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 早稲田嘉夫 東北大学教授 井上 明久 | |

論 文 内 容 要 旨

液体急冷技術の発展とともに急冷凝固法により数多くのアモルファス合金が見出されている。アモルファス相は長範囲的に無秩序な原子配列と等方均一性により、従来の結晶質合金にはないユニークな特性を有し、新素材として注目されるようになった。しかし、金属系のアモルファス形成能は低く、バルク材が得られ難いため、応用の範囲と数量が大きく限られている状況にある。金属においても、酸化物系と同様に、大きなアモルファス形成能をもち、小さな冷却速度でアモルファス化し、 T_x 以下で広い過冷却液体領域を示し、バルク材になりやすい金属系の出現が期待されている。金属系アモルファス材の中で T_x 以下で明瞭なガラス遷移を示し、 T_g と T_x の温度差 $\Delta T_x (= T_x - T_g)$ で定義されている過冷却液体温度域が50K以上ある合金系としては、Pt-Ni-Pなどの貴金属系が知られているが、貴金属が主成分でない系で $\Delta T_x > 50K$ の条件を満たす合金系は見出されていなかった。また、アモルファス合金の生成の支配因子が盛んに研究されているが、ガラス遷移および過冷却液体域の出現の支配因子についての知見はほとんど得られていない。

本研究では、大きなアモルファス形成能をもつ合金組成の探索、広い過冷却液体領域をもつ合金系の支配因子および広い過冷却液体領域をもつアモルファス合金の性質を明らかにすることは目的である。単ロール法によりガラス遷移を示し、広い過冷却液体をもつLn-Al-TMおよびIV A 属金属-金属系アモルファス合金の生成の組成範囲を明らかにするとともに、その支配因子をまとめた。アモルファス合金の構造変化の関連性を調べ、広い過冷却液体を示す原因を明らかにした。また、それらの合金のアモルファス形成能、再延性および加工特性を調べた。各章は次のように要約

される。

第1章 序 論

本章では、ガラス遷移を示す合金に関する従来の研究について概観した後、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 実験方法

本章では、本研究の実験方法について述べた。

第3章 過冷却液体をもつアモルファス合金系

本章では、液体急冷法を用いて作製した Ln-TM-Al, (Zr, Hf)-TM-Al および (Ti, Zr)-Ni-Cu の各三元系におけるアモルファス合金の形成範囲を調べた。熱分析法によって、結晶化温度以下に明瞭なガラス遷移を示し、ガラス遷移温度と結晶化温度の差で定義した過冷却液体温度域 (ΔT_x) の組成依存性を調べるとともに、 ΔT_x が 50K 以上となる組成が存在することを明らかにしている。広い過冷却液体領域をもつ合金組成は共晶組成の近傍に位置している外に、次の二つの条件を満足している。

- 1) 溶媒元素と溶質元素の混合エンタルピーは負で、その大きさは Ln 基では 8 kJ/mol 以上、IV A 族金属基では 40 kJ/mol 以上である。
- 2) 溶媒元素溶質元素の原子径の差は約 10% 以上である。 $\Delta T_x > 60K$ の三元合金は大中小の原子寸法をもった組成元素から構成されている。

過冷却液体域を示すのはアモルファス相が結晶化したとき、複数の相が同時析出するため、結晶化に対する抵抗力が大きいことに起因する。多元化することによって結晶相の種類が増加することにより La-Al-Co-Ni-Cu 合金系において ΔT_x が約 100K となり、100K 以上の広い過冷却液体域を示すアモルファス合金が $Zr_{6.5}Al_{7.5}Cu_{2.5}(Co_{1-x-y}Ni_xCu_y)_{2.5}$ 系で生成することを見出した。 ΔT_x は $Zr_{6.5}Al_{7.5}Ni_{1.0}Cu_{17.5}$ で 120K 以上に達している。

第4章 過冷却液体域と構造変化の関連性

広い過冷却液体域が現れるアモルファス合金の構造緩和挙動を調べた。 $Zr_{6.5}Al_{7.5}Cu_{17.5}$ および $La_{5.5}Al_{2.5}Ni_{2.0}$ アモルファス合金において吸熱ピークの高さは T_x が上昇するとともに徐々に増大し、ガラス遷移温度近傍で急激に増大する。吸熱量も T_x の上昇につれて単調に増大する。これは従来報告された 2 種類以上の金属元素を含む多くの合金の 2 段構造緩和挙動と異なっていることを明らかにした。広い過冷却液体領域をもつアモルファス合金系は多元素から構成されているにもかかわらず、緩和は高温域で顕著になる一段緩和で生じる。これは各元素間の負の相互作用力が大きく、しかもその差が小さいことに起因すると推測される。このような構成元素間の結合力の均質性は広い過冷却液体領域が得られるためには重要であることを提唱した。

通常の X 線回折と X 線異常散乱 (AXS) 法により、Ni および Zr の環境構造を決定し、広い過冷

却液体領域を示す $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Ni}_{20}$ および $\text{Zr}_{60}\text{Al}_{15}\text{Ni}_{25}$ アモルファス合金の急冷状態での原子構造を調べた。 $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Ni}_{20}$ 合金では、急冷材と熱処理材の La-La, La-Ni ペアともに配位数に大きな変化は認められず、二つのペアの原子間距離が若干伸びることが観察された。結晶化によって La-Ni では配位数は減少し、アモルファス状態では観察されなかった位置に新しい原子相関が現れている。 $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Ni}_{20}$ アモルファス合金が結晶化するためには、Ni 原子の周りで La 原子が再配列する必要があり、このことが結晶化を遅らせ、過冷却液体を熱的に安定化させる主な原因となっていると考えられる。 $\text{Zr}_{60}\text{Al}_{15}\text{Ni}_{25}$ アモルファス状態では、Zr 原子の周りの Al は熱処理によってやや増加する傾向にある。そして結晶化材では、Al の配位数は減少している。結晶化して化合物が形成することにより、複数の Zr-Al ペアの原子間距離が発生するためと考えることもできる。したがって、このアモルファス合金で結晶が成長するためには、Zr 原子の周りで Al 原子の配列がかなり大きく変わる必要があると言える。アモルファス $\text{Zr}_{60}\text{Al}_{15}\text{Ni}_{25}$ 合金では、ランダムに分布する Al 原子の存在が比較的良好な熱的安定性を与えている要因であると考えられる。

第 5 章 アモルファス相の形成能

La-Al-Ni 系においてアモルファス相形成の臨界冷却速度 R_c は実測した。 R_c は 100K/s 以下の小さな値をもち、 R_c の極小値は ΔT_x と T_g/T_m が最大値を示す組成範囲で得られる。この合金は、これまでの金属系アモルファス合金において最大のアモルファス形成能をもっていることがわかった。

$\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Ni}_{20}$ 溶湯を銅鑄型に鑄造することにより、円柱あるいはアモルファス単相バルク材が作製できた。熱的性質を単ロール液体急冷法で得たアモルファス合金リボン材と比較するとき、バルク材はより高い構造緩和開始温度とより小さな構造緩和熱を示すが、ガラス遷移と結晶化挙動には差異は見られない。このように、アモルファスバルク材はリボン材に比べてより緩和した原子配列にあるが、過冷却液体域まで一度加熱した試料の再加熱中の比熱曲線にはバルク材とリボン材の差は見られない。

第 6 章 特 性

広い過冷却液体領域をもつアモルファス合金の特性について調べた。過冷却液体温度域に近づくに伴い著しく軟化し、粘弾性挙動を示し、鑄造法によって作製したバルク材アモルファス $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Ni}_{20}$ 合金は T_g 近傍での引張り伸びが 1500% にも達している。アモルファス合金の高温での均一変形は粘性流動で生じ、過冷却液体域では極めて大きな粘性流動によるものである。

過冷却液体温度域からの水焼入れにより、 T_g 以下の広い温度域での焼なましにより脆化したアモルファス $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Ni}_{20}$ 合金を延性化できることがわかった。また、破面も脆化材に特有なガラス破断面模様から延性的なアモルファス合金に特有な平滑領域と脈状領域よりなる模様に変化した。液体急冷材と水焼入れ材との破断面の差異は見られない。脆化材には液体急冷により導入された未緩和構造の消滅を表す発熱反応の消失および短範囲規則性構造の発達を表す可逆吸熱反応が見られるが、延性を示す水焼入れ材ではその吸熱反応は消滅するとともに液体急冷材と同様な発熱反応が

現れる。したがって、水焼入れによる再延性化は焼きなまし中に発達した短範囲規則構造の消滅および無秩序な構造状態の再凍結起因すると推察される。また、過冷却液体温度域でのアモルファス合金の変形によってもアモルファス $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Ni}_{20}$ 合金が再延性化できることを見出した。その最延性化は変形するとき短範囲規則性クラスターの消失と自由体積の増加に起因すると推測できる。

広い過冷却液体領域をもつアモルファス合金は過冷却液体温度域において一般無機ガラス同様にブローイング法により成形加工できる良好な加工性をもっていることを明らかにした。

第7章 総括

本章は、結論であり、本論文の主な結果をまとめたものである。

審 査 結 果 の 要 旨

アモルファス合金はその特徴的な物性から基礎・応用の両面から注目され、これまでに数多くの合金組成が報告されてきたが、熱的により安定な合金の出現が望まれている。本論文は、大きなアモルファス形成能を有する合金組成を探索し、広い過冷却液体領域をもつ合金の物性的特徴を明らかにすることを目的として研究を行ったもので、全編7章よりなる。

第1章は序論であり、本研究の背景、目的および従来の研究との関連性について述べている。

第2章では、本研究における実験方法について述べている。

第3章では、液体急冷により過冷却液体領域の広いアモルファス合金を探索し、50K以上の過冷却液体領域を有する新しい合金としてLa, Ti, Zrを主成分とする合金系を見出している。とくに、La-Al-Ni系, Zr-Al-Ni系において顕著なガラス遷移と広い過冷却液体領域を示すこと、多元化することにより過冷却液体領域が120Kにも達していることを示し、その支配因子を考察している。これらの知見はアモルファス合金の基礎的物性を解明する上で重要である。

第4章では、本研究で見出した安定性の高いアモルファス合金の構造緩和挙動を熱的物性測定、X線解析などで調べ、安定性に対する構造的支配因子を考察している。

第5章では、La-Al-Ni合金を用いて、アモルファス形成のための臨界冷却速度を実測し、100K/s以下の小さい冷却速度で十分であること、金型鑄造法によって5mm程度の厚さをもつ板が得られることを示している。これはアモルファス合金の広い用途を可能にするものである。

第6章では、金型鑄造によって作った試験片を用いて、引張・圧縮試験を行い、強さや伸びの温度依存性、過冷却液体による粘性流動挙動や加工性などについて述べている。この実験は将来アモルファス合金においても酸化物ガラスと同様な加工が可能であることを実証しており、有用な知見である。

第7章は総括である。

以上要するに、本論文はガラス遷移点以上で広い過冷却液体領域をもつ合金系を見出し、その支配因子を考察すると共に、この合金を用いて物性的特徴を明らかにしたもので、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。