

氏 名	渡 部 充
授 与 学 位	博 士 (工 学)
学 位 授 与 年 月 日	平 成 8 年 3 月 15 日
学 位 授 与 の 根 拠 法 規	学 位 規 則 第 4 条 第 2 項
最 終 学 歴	昭 和 28 年 3 月 秋田大学鉱山学部冶金燃料学科卒業
学 位 論 文 題 目	Al-Mn 系準結晶粒子分散型合金の組織と機械的性質
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 井上 明久 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 渡邊 龍三

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 緒 言

最近、延性を有する高比強度 Al 基合金の開発が材料研究分野における大きな課題となっている。1960 年代から種々の急速凝固法が用いられるようになり、液相からの急冷による組織の微細化と溶質元素の増大による固溶強化により、結晶質 Al 基合金において約 860MPa の最大引張強度が得られている。さらに連続的に大量のリボン材が作製できる単ロールを用いることにより、Al 基非結晶質合金である $Al_{60}Ni_{10}Y_{10}$ 合金において良好な延性と 1140MPa の高い引張強度が得られている。今後、工業材料として Al 基合金に求められるのは高強度の外に、ヤング率や硬度が高く、熱膨張係数が小さいこと等、従来の Al 基合金では得られない、高剛性、高強度、低熱膨張係数を具備した新しいタイプの合金を創製することである。そこで、ヤング率および硬度が高く、熱膨張係数が小さい等の特徴を持つ準結晶を利用することを考え、準結晶を微細に分散し、低溶質濃度域で生成させ、しかも fccAl 相と共存する複相組織が得られれば延性を有することも期待できると考えた。

本研究では準結晶生成系である Al-Mn 合金に急冷効果および固溶強化が大きいことが知られている希土類元素、遷移元素および Si を添加し、単ロール法でリボン材を作製し、主として組織と機械的性質との諸特性を系統的に調べ、急速凝固 Al 基合金の強化と組織に関する知見を得、準結晶を主相とする組織状態において、延性を有する高比強度 Al 基合金の開発を試みることを目的とした。

第 2 章 実験方法

供試料の作製には Al, Si, 希土類元素および遷移元素は純金属を用い、所定の合金組成の母合金を Ar ガス雰囲気中のアーク炉で溶製後、単ロール型液体急冷装置を用いて Ar ガス雰囲気中で溶解し、Ar ガス圧により溶湯を周速 $42m \cdot s^{-1}$ で回転している銅製ロール表面に噴射して幅約 2mm、厚さ約 0.02~0.03mm のリボン材を作製した。リボン材の相の同定は X 線回折により行い、組織観察は透過電子顕微鏡を用いて行った。一部の試料については、分析電子顕微鏡を用い、Al 相および準結晶 (I 相) 中の溶質元素濃度を調べた。結晶化温度および分解温度は元差走査熱量測定により調べた。硬度および引張強度はそれぞれ、微小ビッカース硬度計およびインストロン型試験機を用いて測定した。また、延性は 180 度密着曲げ試験により評価した。

第3章 Al-Mn-Ce系ナノ準結晶粒子分散型Al合金の生成と特性

本章ではAl-Mn-Ce系合金の組織と機械的性質について調べ、準結晶を主相とする組織において、延性を有する高比強度Al基合金の創製の可能性について検討した。最初にfccAl単相合金として $Al_{92}TM_8Si_0$ (TM=遷移元素)合金を選び、急速凝固状態の引張強度および硬度を調べた結果、Mnにおいて引張強度および硬度の最高値が得られた。次に、準結晶が生成することが知られているAl-Mn 2元合金に急冷効果および固溶強化が期待される希土類元素の中からCeを選び、Al-Mn-Ce系3元合金を作製し、準結晶の生成、組織と機械的性質の関係について調べた。その結果、Alが92~94at%の低溶質濃度域においても、粒径が50~100nmの球形のI相の周りを5~20nmのAl相が囲んでいる複相組織が得られ、しかも、I相の体積率は50~70%と極めて高く、多量のI相が生成されることがわかった。引張強度の最高値は $Al_{92}Mn_6Ce_2$ 合金で得られ、硬度もHv460と高く、良好な延性も示した。比強度の最高値は同合金で得られ、 $4.3 \times 10^5 N \cdot m/kg$ であった。しかもヤング率が高く、熱膨張係数は低くなり、準結晶を主相とする複相組織において、準結晶の特長が十分に活かされることにより、延性を有する高剛性、高強度、低熱膨張Al基合金の創製が可能であることを明らかにした。

第4章 Al-Mn-Ln (Ln=La, Nd, GdおよびY) および Al-Mn-Ce-TM系ナノ準結晶粒子分散型合金の生成と特性

本章では、Al-Mn-Ce系3元合金において得られた結果から、Ce以外の希土類元素についても同様の効果が得られるかを調べるため、Al-Mn-Ln (Ln=La, Nd, GdおよびY)系3元合金について、Al-Mn-Ce系3元合金で最も良好な特性が得られた $Al_{92}Mn_6Ce_2$ 合金と同様に $Al_{92}Mn_6Ln_2$ 合金の組織と機械的性質を調べた。また、遷移元素の効果を知らるために、急速凝固状態で約1000MPaの引張強度が得られた $Al_{92}Mn_6Ce_2$ 合金のCeの1at%を遷移元素で置換した $Al_{92}Mn_6Ce_1TM_1$ (TM=Cr, Mn, Fe, Co, Ni)の組織と機械的性質についても調べた。その結果、 $Al_{92}Mn_6Ln_2$ 合金においても、I相を主相とする複相組織が得られ、 $Al_{92}Mn_6La_2$ 合金では50~100nmの球形のI相が均質に分散し、その周りを5~20nmのAl相が囲んでおり、引張強度は900MPa、硬度はHv290、ヤング率は81GPaを示し、LaもCe同様、有効な元素であることがわかった。Gd, Yでも引張強度が740MPa以上であり、ヤング率、硬度もLaと同程度であった。 $Al_{92}Mn_6Ce_1TM_1$ 合金では、Niにおいて最も良好な結果が得られ、引張強度は1180MPaの最高値を示し、Co, Fe, Cr, Mnの順に低くなっていた。組織もI相を主相とした複相組織が得られ、Ce, Laと同様の組織形態が認められた。以上の結果より、Ce以外の希土類元素およびCeをTMで部分置換した合金においては延性を有する高強度Al基合金が得られることが確認できた。

第5章 $Al_{94}TM_4Ce_2$ (TM=V, Cr, Mo, Mn, Fe)系ナノ準結晶粒子分散型Al合金の生成と特性に及ぼすSiの影響

本章では、希土類元素および遷移元素以外で、急冷効果および固溶強化に寄与する元素としてSiが考えられ、I相の生成に及ぼすSiの効果について調べることも、より低廉な材料の創製に役立つものと考え、検討した。fccAl単相合金と同じ組成の $Al_{94}TM_4Ce_2$ (TM=V, Cr, Mo, Fe)合金、 $Al_{94}TM_4Ce_2Si_1$ 、 $Al_{93}Cr_5Ce_2$ および $Al_{93}Mn_5Ce_2$ 合金の急速凝固状態の組織と機械的性質を調べた。 $Al_{94}Mn_4Ce_2$ 合金にSiを1at%添加するとI相の粒径は大きく成長し、花卉状の形態を示すようになる。Fe以外の合金はすべてI相の生成が確認された。しかし、花卉状のI相の生成は引張強度および硬度の低下をもたらした。 $Al_{93}Cr_5Ce_2$ 合金と $Al_{93}Cr_4Ce_2Si_1$ 合金、 $Al_{93}Mn_5Ce_2$ 合金と $Al_{93}Mn_4Ce_2Si_1$ 合金をそれぞれ比較するとCrおよびMn1at%のSiによる部分置換はI相生成を促進するが、花卉状の大きなI相の形成による延性や引張強度の低下の原因になると考えた。しかし、Siの添加あるいは部分置換はより低溶質濃度域においてもI相の生成が可能であることを示唆している。

第6章 Al-Mn-TM (TM=Co, Ni)系準結晶粒子分散型Al相の生成と特性

本章では、より低廉なAl基合金を開発する観点から、急冷効果および固溶強化が期待される遷移元素を含むAl-Mn-遷移元素系3元合金においてもナノ準結晶粒子分散型合金の創製が可能であるか否かについて検討した。優れた急冷効果と固溶強化が期待されるCoとNiを選び、Al-Mn-Co (Mn=0, 2, 4, 6, 8, Co=0, 2, 4, 6)およびAl-

Mn-Ni (Mn= 0, 2, 4, 6, 8, Ni= 0, 2, 4, 6) 合金の組織および機械的性質を調べた。Al-Mn-Co 系合金では Mn 6 at%以上で、Al-Mn-Ni 系合金では Mn 7 at%以上で、それぞれ Co または Ni を添加することにより I 相 + Al 相の複相組織が得られた。I 相の粒径は Co, Ni 共に 100nm 以下であり、微細な球形の I 相の周りを小さい厚さの Al 相が囲んでいる組織の生成が認められた。引張強度の最高値は $\text{Al}_{92}\text{Mn}_6\text{Co}_2$ 合金で 1160MPa, $\text{Al}_{91}\text{Mn}_7\text{Ni}_2$ 合金で 1200 MPa であった。硬度は共に約 Hv350 であり、I 相の粒径が 100nm 以下で、しかも均質に分散し、その周りを小さい厚さの Al 相で囲まれた組織が得られれば Al-Mn-遷移元素系 3 元合金においても $\text{Al}_{92}\text{Mn}_6\text{Ce}_2$ 合金に匹敵する延性を有する高比強度 Al 基材料の創製が可能であることが分かった。

第 7 章 ナノ準結晶粒子分散型 Al 相の生成条件と高強度化の要因

本章では、急冷凝固した Al-Mn-希土類元素、Al-Mn-希土類元素-遷移元素および Al-Mn-遷移元素系 3 元および 4 元合金において、良好な曲げ延性と高強度が得られた原因について検討し、準結晶を利用して延性を有する高比強度 Al 基材料の開発を進める上での基本指針を明らかにすることが重要であると考え、考察した。

I 相 + Al 相の複相組織は液相の過冷状態において合金組成よりも溶質元素を多量に含む I 相が初晶として生成した後、溶質元素が減少した残りの液体が Al 固溶体として凝固する過程をとると推察した。I 相が初晶として均一に核発生し、優先的な成長形態を持ち始めるサイズ以下で、しかも化学量論的な溶質濃度に達する以前の段階で急速な温度低下のため成長が抑制された結果、I 相はナノ粒径と球形態を持つことが期待できると考えた。構成相の粒径の微細化が高強度と延性を増大させ、I 相中の溶質量の低下は I 相中の Al-Al の原子対の割合を増大させ、応力集中を緩和させるための原子の再配列が容易となり、破壊への抑止能力が向上したと推察した。さらに I 相域と近似結晶域の界面では I 相内よりも変形が容易になることが期待でき、この界面をサブナノスケールで高密度に含むナノ準結晶では、準結晶相自体が延性と高強度を示すものになっていることが、ナノ準結晶粒子分散型合金が準結晶相を主相とする組織状態で高強度と高延性を示した主原因であると考えた。

第 8 章 総括

急速凝固により準結晶が生成される Al-Mn 2 元合金に急冷効果と固溶強化の大きい希土類元素および遷移元素を添加することにより、7 at%以下の低溶質濃度以下でもナノ粒径の I 相を主相とする組織が得られた。特に Ce の効果が大きく、I 相と Al 相が共存した複相組織が得られた $\text{Al}_{92}\text{Mn}_6\text{Ce}_2$ 合金において 1320MPa の最高引張強度が得られると共に、良好な密着曲げ延性を保持することが確認できた。また I 相の粒径は約 50~100nm であり、それを取り囲む Al 相の厚さは約 5~20nm であった。また $\text{Al}_{92}\text{Mn}_6\text{Ce}_2$ 合金の 1 at%Ce を遷移元素の Co や Ni で部分置換しても 1000~1160MPa の高い引張強度と Hv360~430 と高硬度が得られた。さらに Al-Mn-遷移元素系 3 元合金においても高強度と高硬度が得られ、 $\text{Al}_{92}\text{Mn}_6\text{Ni}_2$ 合金で 1200MPa, $\text{Al}_{92}\text{Mn}_6\text{Co}_2$ 合金で 1160MPa の高い引張強度と約 Hv 350 の高い硬度が得られることが確認できた。Si の添加は I 相の生成を促進することが分かった。

高強度化の要因は大きな急冷効果を持ち、Al と原子半径の差が大きい希土類元素および遷移元素による I 相の成長が抑止され、微細粒径の I 相が主相となりその周りを小さい厚さの Al 相が取り囲んでいる複相組織が生成されることによると考えた。さらに良好な曲げ延性は低溶質濃度の I 相が生成することによる I 相中の Al-Al 原子対の割合の増大と、急速凝固時に発生した位相欠陥 (フェイゾン) の導入により形成されたサブナノスケールの近似結晶と I 相の高密度な界面におけるすべりの容易さが大きな要因であると推察した。これらの結果より、I 相を主相とする組織において高強度化、高延性化が達成できることが明らかであり、今後、この概念に基づいた材料設計により、延性を有する新しい高比強度 Al 基材料が開発できる可能性は極めて高いことを明らかにした。

審査結果の要旨

これまで、単ロール法で急速凝固した fcc-Al 単相の Al 基合金薄帯が、約800MPa の最高引張強度を示すことが知られている。本研究では、さらに高い比強度と良好な延性を有する外に、高剛性、低熱膨張係数を具備した新しい急速凝固 Al 基合金を開発することを目的として、準結晶の活用を目指した研究を行った結果、ナノメートルスケールの正 20 面体準結晶 (I 相) と fcc-Al 相が微細かつ均質に混在した複相組織制御が有用であることを見出すとともに、その組織合金の生成と強度特性に及ぼす希土類元素、遷移元素および Si の影響を系統的に明らかにした結果をまとめたもので、全編 8 章よりなる。

第 1 章は序論であり、本研究の背景と目的について述べる。

第 2 章は作製試料と主な実験方法について述べる。

第 3 章では、準結晶が生成される基本系である Al-Mn 合金に、大きな急冷効果と固溶強化が期待される Ce を添加した Al-Mn-Ce 系の急速凝固 3 元合金を作製し、急冷相、引張強度、延性、硬度、ヤング率および熱膨張係数の組成による変化を調べ、 $Al_{92}Mn_6Ce_2$ 合金は、50~70nm の球形の I 相の粒子が 5~15nm の厚さの fcc-Al 相で囲まれた複相組織を有し、良好な曲げ延性と 1320MPa の引張強度を示すと共に、高硬度、高ヤング率、低熱膨張係数を具備していることを見出した。この新奇なナノ複相組織は、I 相が初晶として晶出した後、残液が fcc-Al 相として凝固する過程により生成すると推察した。

第 4 章では、Ce 以外の希土類元素 (RE) を含む Al-RE 系合金および $Al_{92}Mn_6Ce_2$ 合金の Ce の半分を遷移金属元素 (TM) で置換した Al-Mn-Ce-TM 系合金においても同様なナノ組織と高強度特性が得られることを明らかにし、このナノ組織による高強度化が広範囲な合金系で生じる普遍的な現象であることを示した。

第 5 章では、Al 基合金において良好な铸造性と固溶強化が期待される Si の添加効果について調べ、Si は I 相の生成を促進し、より低溶質濃度においても I 相と fcc-Al 相が混在した組織が生成することを示した。

第 6 章では、より低廉な Al 基合金を開発する目的から、Al-Mn-TM (TM=Co, Ni) 系 3 元合金の急速凝固組織と強度特性を調べ、Co あるいは Ni を 7~8 at% 含む高 Al 合金で 100nm 以下の微細な I 相が fcc-Al 相で囲まれたナノ複相組織が生成し、良好な延性と 1200MPa の最大引張強度が得られ、Co あるいは Ni の添加が、希土類元素と同様の効果があることを明らかにした。

第 7 章では、準結晶を主相とするナノ複相組織が高強度、高延性、高硬度を示した原因について検討した。微細な球形の I 相が小さな厚さの Al 相で囲まれていることおよび I 相の化学量論組成からの組成変異と急冷ひずみによって導入された位相欠陥の存在により I 相中にはサブナノスケールの近似結晶が生成し、その結果変形の優先場所として働く近似結晶と I 相の界面が高密度に含まれていることが主要因であることを推察した。

第 8 章は総括である。

以上、本論文は、I 相を主相とする組成においても高強度化、高延性化が達成できることを明らかにし、今後、この概念に基づいた材料設計により、新しい高比強度 Al 基合金が開発できる可能性を示しており、材料加工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。