

氏 名	木 村 久 道
授 与 学 位	博士 (工学)
学位授与年月日	平成11年10月13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42年3月 宮城県工業高等学校電気科 卒業
学 位 論 文 題 目	準結晶および非晶質のナノ粒子分散 Al-M (M=Cr, V, Ti) 系合金の 作製と機械的性質
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 井上 明久 東北大学教授 平井 敏雄 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 序論

近年、地球的規模で環境保護が問題となっており、中でも二酸化炭素や窒素酸化物の排出による地球温暖化および大気汚染の課題解決が重要となっている。これらの解決策として、自動車、航空機、鉄道車両などの輸送機械用材料の軽量化が挙げられる。車両重量1%の軽減により、約1%の燃費向上が可能となる。金属材料において、軽くて強い高比強度材料の開発を目指す時に用いる基盤元素として、低比重のMg, Al, Tiが挙げられるが、地球資源の豊富さと価格の点でAlが最も有望視できる。

Al合金の強化法は、時効析出硬化、加工硬化、改良組織、酸化物分散、急速凝固、およびウィスカーやセラミックス分散などにより行われてきている。市販のAl合金の大部分は、時効析出硬化を利用して作製されている。この強化法ではAl合金を多元系にする必要があり、Alへの各溶質元素の最大添加量は通常の固溶限以下に抑えられており、高強度化の程度にもおのずと限界がある。また、時効析出硬化されたAl合金は温度を上げると析出物が粗大化し、強度が著しく劣化する欠点がある。すなわち、周期構造相を持つ結晶合金に基づいた強化法の範疇内では、高強度と高耐熱性を兼ね備えたAl合金を作製することは極めて困難であることを意味している。このような限界と問題点をブレイクスルーする手段として、結晶以外の準結晶や非晶質の非周期構造相を持つ合金を利用することが重要と考えられる。

本研究は、液体急冷法および粉末冶金法を用いて、fcc-Al相中に非周期構造を持つ準結晶および非晶質のナノ粒子を分散させたAl合金を作製し、組織、熱的安定性、機械的性質および耐熱強度を明らかにすることを目的としている。

第2章 実験方法

液体急冷用合金はアーク溶解により、高圧ガスアトマイズ用合金は実用的な観点から、高周波溶解により作製した。リボン材は単ロール型液体急冷法により、押出し成形材(P/M材)は高圧ガスアトマイズ法で作製した粉末を用いて、100トン押出し機により作製した。構造、組織、組成分析、熱的安定性、熱膨張特性および引張破断面は、X線回折、透過電子顕微鏡(TEM)、TEM/EDX分析、化学分析、示差走査熱量計(DSC)、熱機械分析(TMA)、走査電子顕微鏡(SEM)を用いて調べた。機械的性質はマイクロビッカース硬度計およびインストロン引張試験機を、摩耗試験は改造した西原式の試験機を用いて調べた。なお、ヤング率は試験

片の中央に取付けたひずみゲージより得たひずみ-応力曲線から求めた。また、比重はアルキメデス法により測定した。

第3章 液体急冷 Al-M (M=遷移金属) 系 2 元合金の組織と機械的性質

本章では、単ロール型液体急冷法 (以下、MQ 法と記す) によって、準結晶および非晶質のナノ粒子分散 Al 合金を作製するための基礎的知見を得る。

Al-M (M=Mo, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) 系 2 元合金で正 20 面体準結晶 (以下、準結晶と記す) が生成したのは、M=V, Cr, Mn の合金である。M=Cr では M=V, Mn よりも低溶質濃度域で準結晶が生成し始める。ほぼ単相の準結晶を示す $\text{Al}_{84.6}\text{Cr}_{15.4}$ 合金を 690 K で 600 s 保持しても準結晶粒が残存しており、準結晶 Al 合金は耐熱性を持っている。ほぼ単相を示す準結晶 Al 合金の硬さと電気抵抗率は、 $\text{Al}_{84.6}\text{Cr}_{15.4}$ 合金ではそれぞれ 710, $3.0 \mu\Omega \cdot \text{m}$, $\text{Al}_{77.5}\text{Mn}_{22.5}$ 合金ではそれぞれ 1010, $9.0 \mu\Omega \cdot \text{m}$ であり、共に極めて大きい。同程度の組成比を持つ $\text{Al}_{86}\text{V}_{14}$, $\text{Al}_{85.5}\text{Cr}_{14.5}$, $\text{Al}_{85.7}\text{Mn}_{14.3}$ 合金の準結晶粒の大きさは、それぞれ約 200 nm, 約 450 nm, 約 650 nm であり、 $\text{Al}_{86}\text{V}_{14}$ 合金が最も小さい。これは、 $\text{Al}_{86}\text{V}_{14}$ 合金が $\text{Al}_{85.5}\text{Cr}_{14.5}$ および $\text{Al}_{85.7}\text{Mn}_{14.3}$ 合金に比べて、液体急冷時の急冷効果が大きいことを示している。

第4章 ナノ準結晶粒子分散 Al-Cr 系合金の作製と機械的性質

本章では、MQ 法によって、低溶質濃度域でナノ準結晶粒子分散 Al-Cr 系合金を作製するため、Al および Cr よりも大きな原子半径を持つ Ce を添加した Al-Cr-Ce 系 3 元合金、遷移金属 (M) を添加した Al-Cr-M 系 3 元合金、および Al-Cr-Ce-M 系 4 元合金の組織、機械的性質および耐熱強度を明らかにする。

Al-Cr-Ce 系 3 元合金は、溶質元素 (Cr+Ce) 量が 2~13 at% の範囲で準結晶と fcc-Al (以下、Al と記す) の 2 相組織を示しており、Ce は準結晶の形成能を増している。引張破断強度 (σ_f) の最高値は $\text{Al}_{94}\text{Cr}_5\text{Ce}_1$ 合金の 650 MPa であり、Al 相中に約 200 nm 径の準結晶粒子が分散した組織である。 $\text{Al}_{95}\text{Cr}_3\text{M}_2$ (M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu) 系 3 元合金は、全ての合金で準結晶と Al の 2 相組織を示し、 σ_f の最高値は M=Co の 270 MPa である。 $\text{Al}_{95}\text{Cr}_3\text{Ce}_1\text{M}_4$ 元合金は、全ての合金で準結晶と Al の 2 相組織を示し、 σ_f の最高値は M=Co の 1080 MPa である。Al-Cr-Ce-Co 系 4 元合金で、最高の σ_f を示したのは $\text{Al}_{94.5}\text{Cr}_3\text{Ce}_1\text{Co}_{1.5}$ 合金の 1340 MPa であり、約 40 nm の準結晶粒子が Al 相中に約 70 % の体積率で均一分散した 2 相組織を示す。高強度を持つナノ準結晶粒子分散 Al 合金は、準結晶が生成する Al-Cr 合金に原子サイズの大きい元素と遷移金属を添加した多元系で得られる。

第5章 ナノ非晶質粒子分散 Al-V および Al-Ti 系合金の作製と機械的性質

Al-V 系 2 元合金は Al-Cr および Al-Mn 系 2 元合金に比べて、液体急冷時の急冷効果が大きい。また V は Al 中では拡散係数が小さい。これらは、Al-V 系合金が過冷却液体中に正 20 面体クラスターの長範囲準結晶への成長が抑えられ、ナノ非晶質粒子分散 Al 合金が得られる可能性を示している。また Al-Ti 系合金でも、Al 中での Ti の拡散係数が V 元素と同程度であることから、ナノ非晶質粒子分散 Al 合金が得られる可能性がある。本章では、MQ 法によるナノ非晶質粒子分散 Al 合金の作製とその組織、機械的性質および耐熱強度を明らかにする。

$\text{Al}_{94}\text{V}_4\text{M}_2$ (M=Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ni) 合金では M=Fe, Co に対して、 $\text{Al}_{100-x}\text{Ti}_x$ 系 2 元合金では $x=8$ at% 以上で、 $\text{Al}_{98-x}\text{Ti}_x\text{Fe}_2$ 系 3 元合金では $x=3$ at% 以上でナノ非晶質と Al の 2 相組織を示す。ナノ非晶質と Al の 2 相組織を持ち、最高の σ_f を示す組成は、 $\text{Al}_{94}\text{V}_4\text{M}_2$ (M=Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ni) 合金では 1390 MPa の $\text{Al}_{94}\text{V}_4\text{Fe}_2$, $\text{Al}_{100-x}\text{Ti}_x$ 系 2 元合金では 820 MPa の $\text{Al}_{92}\text{Ti}_8$, Al-Ti-M (M=V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) 系 3 元合金では 1340

MPa の $\text{Al}_{93}\text{Ti}_4\text{Fe}_3$ 合金である。573 K における $\text{Al}_{94}\text{V}_4\text{Fe}_2$ および $\text{Al}_{93}\text{Ti}_5\text{Fe}_2$ 合金の σ_f は、それぞれ 900 MPa, 880 MPa であり、耐熱 Al 合金の開発目標値 (=300 MPa) に比べ約 3 倍大きい値を示す。

第 3 章～第 5 章で得られた Al-M (M=Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu), Al-M-Ce および Al-ETM (ETM=Ti, V, Cr, Mn) -LTM (LTM=Fe, Co, Ni, Cu) 系合金の組織は、周期律表での M 元素の族番号が減少し、Al と M の原子寸法差が増大するに従って、Al+化合物 \rightarrow Al+準結晶 \rightarrow Al+非晶質 \rightarrow 非晶質へと非周期構造化が容易になる。なお、この傾向は、溶質元素の Al 中への拡散係数と密接に関連しており、拡散係数が小さくなると、この傾向が増大する。

第 6 章 準結晶粒子分散 Al 合金 P/M 材の作製と機械的性質

本章では、第 3 章から第 5 章で明らかにした液体急冷合金、特に準結晶 Al-Cr 合金の耐熱性、ナノ粒子分散 Al 合金の高強度、高耐熱強度性への知見に基づき、高強度、高耐熱強度を持つバルク Al 合金の作製に適用し、粉末冶金法 (P/M 法) を用いて準結晶粒子分散型 Al 合金 P/M 材を作製する。それら P/M 材の組織、機械的性質、熱的安定性、耐熱強度および耐摩耗性を明らかにする。

準結晶粒子分散 Al-Cr-Ce-Co 系、Al-V-Fe 系および Al-Fe-Cr-Fe 系合金 P/M 材が得られ、これらの最大引張強度 (σ_{UTS}) の最高値は、Al-Cr-Ce-Co 系合金 P/M 材では 775 MPa, Al-V-Fe 系合金 P/M 材では 585 MPa, Al-Fe-Cr-Ti 系合金 P/M 材では 660 MPa である。P/M 材に分散している準結晶粒子の組成は、 $\text{Al}_{94}\text{V}_4\text{Fe}_2$ 合金では Al-12.0 at%V-3.8 at%Fe, $\text{Al}_{92}\text{Fe}_4\text{Cr}_2\text{Ti}_2$ 合金では Al-9.8 at%Fe-5.9 at%Cr-2.7 at%Ti である。V, Fe および Cr が秤量組成よりも約 2 倍以上濃縮している。これら組成の液体急冷リボン材はほぼ単相の準結晶を示し、ビッカース硬さは約 700 である。573 K, 100 h 保持後の σ_{UTS} の最高値は、Al-Fe-Cr-Ti 系合金 P/M 材の 360 MPa であり、高耐熱強度を示す。本合金系は、高速領域における比摩耗量が市販の耐摩耗 A390-T6 アルミニウム合金に比べて小さく、高耐摩耗性を示す。高耐熱強度および高耐摩耗性は、マトリックス中に分散している準結晶粒子の耐熱性と大きい硬さによると考えられる。

第 7 章 準結晶および非晶質のナノ粒子分散 Al 合金の強化機構

高強度、高耐熱強度を示す準結晶および非晶質のナノ粒子分散 Al 合金の強化機構を明らかにすることは、さらなる高強度、高耐熱強度を持つ新しい Al 合金の創製にとって重要であるばかりではなく、鉄鋼材料など他の高強度材料開発の指針となり得ると考えられる。本章では、結晶粒微細化強化、分散強化および固溶体強化の 3 つの機構に基づいて、準結晶および非晶質のナノ粒子分散 Al 合金の強化機構を検討する。

本合金系の降伏強度-粒子径間において、逆ホール・ペッチの関係が成立している。また本合金系の強化機構は、(1) $\lambda_c/2r_s \cong 1.5$ (λ_c : 分散粒子中心間距離, r_s : 分散粒子半径) であり、 $\lambda_c \gg 2r_s$ は成立しない、

(2) 引張試験前後の TEM 組織に変化がない、および (3) 本合金系の 0.2 %耐力が Martin 理論の関係式に適合していることから、転位論に基づく、Orowan 理論を改良した Martin 理論で説明できる。つまり、Al 合金の強化には分散粒子を小さくし、その体積率を増すことが、重要であることを示している。

第 8 章 総括

本章では、MQ 法および P/M 法によって、準結晶 Al 合金、準結晶および非晶質のナノ粒子分散 Al 合金を作製し、組織、機械的性質、耐熱強度および耐摩耗性を調べた主要な結果をまとめている。また現在、本研究で見出したナノ準結晶粒子分散 Al-Fe-Cr-Ti 合金 P/M 材を用いることにより、高強度、高耐熱強度、高耐摩耗性が同時に要求される自動車用ディーゼルエンジンピストン用のリップ材およびリング材としての実用化が図られていることを述べている。

審査結果の要旨

永年の高強度 Al 合金の開発の経緯から、結晶相の範疇では高強度と高耐熱性を併せ持つ Al 合金を作製することは困難であり、準結晶や非晶質の非周期構造相の利用が考えられる。

本研究は、液体急冷法と粉末冶金法を用いて、準結晶および非晶質ナノ粒子を分散した Al 合金を創製し、組織、機械的性質、耐熱性を調べ、強化機構を検討したものであり、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ている。

第 2 章は実験方法を述べている。

第 3 章では、Al-Mn と Al-V 合金の外に、Al-Cr 合金においても正 20 面体準結晶 (Q.C.) が生成すること、およびほぼ単相の Q.C. を示す $\text{Al}_{84.6}\text{Cr}_{15.4}$, $\text{Al}_{77.5}\text{Mn}_{22.5}$ (原子%) 合金のビッカース硬さと電気抵抗率が、結晶相に比べてきわめて大きいことを示している。

第 4 章では、Al-Cr 合金への Ce の添加により、準結晶の生成が促進されることを見出している。また $\text{Al}_{94.5}\text{Cr}_3\text{Ce}_1\text{Co}_{1.5}$ 合金では約 40 nm 径の準結晶粒子が Al 相中に約 70 % の体積率で分散した組織を示し、引張強度が 1340 MPa に達することを明らかにしている。

第 5 章では、Al-M (M=V, Ti)-Fe 3 元合金でナノ非晶質粒子分散 Al 合金を作製し、引張強度の最高値が室温で 1390 MPa, 573 K で 900 MPa に達することを見出している。ナノ非晶質粒子分散 Al 合金の作製には、Al 中の溶質元素の拡散係数が重要因子であることを突き止めている。

第 6 章では、粉末冶金法を用いてバルク形状のナノ準結晶粒子分散 Al 合金を作製し、引張強度の最高値が、室温では 775 MPa, 573 K, 100 h 保持後では 350 MPa であり、また高ヤング率と高耐摩耗性を具備していることを明らかにしている。

第 7 章では、ナノ粒子分散 Al 合金の降伏強度と粒子径の間に逆ホール・ペッチの関係が存在していること、および本合金系の強度は Orowan 理論をより一般化した Martin 理論に基づいて解釈できることを示している。

第 8 章は総括であり、前章までのまとめと本合金が自動車ディーゼルエンジン用材料として使用が図られていることを述べている。

以上要するに本論文は、高強度、高耐熱強度を持つ準結晶と非晶質のナノ粒子分散 Al 合金の創製に成功し、その強化機構を明らかにしたものであり、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。