

Mg基アモルファス合金の生成と性質に関する研究

著者	金星圭
号	1412
発行年	1991
URL	http://hdl.handle.net/10097/6685

氏名	Kim 金	Sung 星	Gyoo 圭
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	Mg基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 鈴木 謙爾 東北大学教授 井上 明久		

論文内容要旨

アモルファス構造を持つ金属材料は結晶のような異方性を持たない等方的な材料であり、また結晶粒界のような構造上の欠陥のない均質な材料であると言える。結晶のような原子配列の規則性を持たないために、結晶材料とは異なる性質を示すことが知られている。その中でも、アモルファス合金では一般に引張強度や硬さが極めて高く、しかも延性や韌性に優れている。

実用構造用金属材料の中で最も軽いMg基合金においてアモルファス相が生成すれば、高い比強度を持つアモルファス合金が得られることが期待される。このために、今日まで極めて多くの研究が行われてきたが、高強度を持つMg基アモルファス軽合金に関する研究はほとんど報告されていない。

本研究では、単ロール法によりMg基アモルファス合金を作製し、アモルファス相の生成範囲を明らかにするとともに、それらの機械的性質、粘性流動、ガラス遷移挙動および結晶化挙動などを調べ、高比強度と高延性を併せ持つMg基アモルファス軽合金を開発するための基礎的知見を得ることを目的とした。本論文はこれらの結果を全8章にわたってまとめたものであり、各章は次のように要約される。

第1章では、本研究の背景と従来の研究状況を概観し、本研究の目的と概要について述べた。

第2章では、本研究の実験方法について述べた。

第3章では、Mg-TM-Ln (TM=Ni, Cu, Ln=Y, La, Ce, Nd) 系3元合金において、単ロール法によりアモルファス合金を作製し、そのアモルファス相の生成範囲、熱的性質および機械的性質などを調べた。また、 $Mg_{65}Cu_{25}Ln_{10}$ アモルファス合金の形成能と結晶化挙動についても調べた。

Mg-TM-Ln系3元合金の広い組成範囲でアモルファス単相が生成し、しかもアモルファス相が生成するほぼ全範囲で明瞭なガラス遷移を示した。例えば、Mg-Cu-Y系合金でのアモルファス相の生成範囲は0~65%Cu, 0~30%Yであり、5~60%Cu, 5~30%Yの範囲でガラス遷移が観察された。なお、Mg-Y系2元合金でも15~18%Yの組成範囲でアモルファス単相が得られた。Mg-Cu-Y系アモルファス合金の ΔT_x は10~15%Yで最大値を示した。この合金系の最大の ΔT_x は $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ 合金での61Kであり、この組成は金型鋳造法によっても直径5mmまでのアモルファスバルク材が得られた。

$Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ 合金のYをPmを除いたすべての希土類金属で置換した場合、 $Mg_{65}Cu_{25}Ln_{10}$ アモルファス合金の ΔT_x は、Ln元素の原子半径が小さくなるほど増大し、 $Mg_{65}Cu_{25}Tb_{10}$ 合金で最大値78Kを示した後、減少した。この値は $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ 合金の ΔT_x よりも17Kも大きい値である。

$Mg_{80}Ni_{15}Y_5$ および $Mg_{85}Cu_5Y_{10}$ アモルファス合金はそれぞれ830MPaと800MPaの高い σ_f を有した。また、これらのアモルファス合金の密度(ρ)はそれぞれ2.39と2.27Mg/m³であり、 σ_f と ρ との比で表される比強度は $36 \times 10^3 N \cdot m/kg$ であり、実用結晶質合金 ($18 \times 10^3 N \cdot m/kg$)の2倍にも達した。

第4章では、Mg-Cu-Si系およびMg-Cu-Ge系合金において、アモルファス相の生成範囲を明らかにするとともに、得られたアモルファス合金の熱的性質、結晶化挙動および機械的性質について述べた。

Mg-Cu-Si系およびMg-Cu-Ge系3元合金においてアモルファス単相が得られたが、結晶化温度以下でガラス遷移は見られなかった。アモルファス相の生成範囲は、それぞれ15~45%Cu, 0~10%Siおよび15~45%Cu, 0~5%Geであり、Mg-TM-Ln系合金に比べて狭かった。

T_x はCu量の増加に伴い上昇し、20~25%Cuで最高値を示した後、低下した。しかし、SiあるいはGe量が増加する場合には、 T_x は405Kから463Kまでほぼ直線的に上昇した。

180度密着曲げが可能なねばさは2.5%Siあるいは2.5%Geで得られ、その H_v はCu量の増加に伴い190から261まで増大した。また、 $Mg_{82.5}Cu_{15}Ge_{2.5}$ アモルファス合金の σ_f は800MPaにも達する高い値を示した。

第5章では、Mg-Cu-Y系アモルファス合金中最も広い ΔT_x を有する $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ 合金のCuをNi, Zn, Ag, Auで置換した場合およびYをLa, Nd, Gdで置換した場合の T_g , T_x および ΔT_x に及ぼす置換元素の影響について調べた。また、 $Mg_{80}Cu_{10}Y_{10}$ 合金においても同様な置換元素の影響を調べた。

$Mg_{65}Cu_{25-x}M_xY_{10}$ (M=Ni, Zn, Ag, Au)アモルファス合金の ΔT_x は、M量の増加に伴い最初増大し、M量が2~3%で最大値を示した後、減少した。特に、Agを2%添加した場合、 ΔT_x

は74Kに増大した。また、 ΔT_x の大きさは $Ag > Zn > Ni > Au$ の順であった。

$Mg_{65}Cu_{25}Y_{10-x}N_x$ ($N=La, Nd, Gd$) アモルファス合金において、 T_g はLn元素によらずほぼ一定値を示すが、 T_x はNdで3%置換することにより486Kから492Kまで上昇し、最高値を示した後減少した。また、3%Ndの場合 ΔT_x は69Kに増大した。

金型鑄造法により直径2mmまでのバルク状アモルファス合金が作製されている $Mg_{80}Cu_{10}Y_{10}$ 合金に遷移金属および希土類金属で複合置換した場合、置換元素量の増加に伴い T_g は447Kから462Kまで上昇するとともに、 T_x も424Kから433Kに上昇した。

第6章では、Mg-Zn-Ln (Ln=La, Ce) 系合金におけるアモルファス相とhcp-Mg粒子分散型アモルファス相の生成範囲を明らかにするとともに、Mg粒子分散型アモルファス $Mg_{65}Zn_{12}Ce_3$ 合金の機械的性質および組織の熱処理条件による変化について調べた。

Mg-Zn-Ln (Ln=La, Ce) 系合金のアモルファス単相は20~40%Zn, 0~10%Ceおよび20~40%Zn, 0~10%Laの組成範囲で得られたが、結晶化温度以下の温度域でガラス遷移は見られなかった。180度密着曲げが可能なねばさを持つMg粒子分散型アモルファス合金の生成範囲は、Mg-Zn-Ceでは5~20%Zn, 0~5%Ceであり、Mg-Zn-La系では12~20%Zn, 0~4%Laであった。

Mg粒子分散型アモルファスMg-Zn-Ce系合金において最高の比強度を持つ $Mg_{65}Zn_{12}Ce_3$ 中のMg粒子の粒径は熱処理条件によって3~20nmの範囲で変化した。 σ_1 はMg粒子の体積分率(V_f)が50%まで増加するに伴い670MPaから930MPaに増大した。また、180度密着曲げが可能なねばさを持つMg粒子分散型アモルファスMg-Zn-La合金のEや H_v は溶質元素量(Zn+La)の増加に伴い単調に増大したが、 σ_1 は20%の溶質量で760MPaの最高値を示した後、溶質量のさらなる増加に伴い低下した。 σ_2 の最高値(760MPa)は、従来のMg-Zn系結晶質合金の最高値(300MPa)より2.5倍も高い値であった。

第7章では、Mg基アモルファス合金中最大の ΔT_x を持つ $Mg_{65}Cu_{25}Tb_{10}$ 合金のバルク状アモルファス合金を作製し、圧縮応力下で過冷却液体域での粘性流動の応力依存性および加熱速度依存性を連続加熱法により調べた。また、 T_x 以下の温度域で明瞭なガラス遷移を示す $Mg_{80}Ni_{15}Y_5$ アモルファス合金とガラス遷移を示さない $Mg_{75}Zn_{20}Ce_5$ アモルファス合金の粘性流動および粘性流動に及ぼす構造緩和の影響を引張応力下で調べた。さらに、アモルファスとMgとの複合相を持つ $Mg_{65}Zn_{12}Ce_3$ 合金の粘性流動についても調べた。

$Mg_{65}Cu_{25}Tb_{10}$ 合金では銅製金型鑄造法によりバルク状アモルファス合金が作製できた。そのバルク材の T_g と T_x はそれぞれ421Kおよび496Kであり、急冷リボン材と一致した。また、結晶化による発熱量も3.73kJ/molであり、急冷リボン材と同じであった。 $Mg_{65}Cu_{25}Tb_{10}$ アモルファス合金の粘性は T_g から急激に減少し、 T_x までの過急冷液体域で $10^7 Pa \cdot s$ 程度の値を示した後、結晶化によって $10^{13} Pa \cdot s$ 以上に急激に増大した。この際、粘性の応力依存性は認められなかった。また、過冷却液体域での粘性の最低値は、 $10^6 Pa \cdot s$ であった。

T_x 以下の温度域で明瞭なガラス遷移を示す $Mg_{80}Ni_{15}Y_5$ アモルファスの T_g での伸びは加熱速

度の増大に伴い $40\ \mu\text{m}$ から $200\ \mu\text{m}$ に増大したが、 T_{x2} 直下での伸びの加熱速度依存性は認められなかった。一方、 T_x 以下の温度域でガラス遷移を示さない $\text{Mg}_{75}\text{Zn}_{20}\text{Ce}_5$ アモルファス合金の T_x 直下での伸びは引張応力が 2.5MPa から 20MPa に増大するに伴い約 $40\ \mu\text{m}$ から $300\ \mu\text{m}$ に増大した。 $\text{Mg}_{75}\text{Ni}_{20}\text{Y}_5$ アモルファス合金の液体急冷状態での粘性の最低値は、加熱速度および引張応力の増大に伴い $7.2 \times 10^{10}\text{Pa}\cdot\text{s}$ から $3.8 \times 10^9\text{Pa}\cdot\text{s}$ に減少した。一方、構造緩和した $\text{Mg}_{80}\text{Ni}_{15}\text{Y}_5$ アモルファス合金の粘性の最低値は、 $8.4 \sim 9.3 \times 10^9\text{Pa}\cdot\text{s}$ の範囲にあり、液体急冷材の $8.8 \times 10^9\text{Pa}\cdot\text{s}$ とほぼ同じであった。

Mg粒子分散型アモルファス $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_{12}\text{Ce}_3$ 合金の粘性流動の温度依存性はアモルファス単相合金と同じ傾向を示したが、伸びはアモルファス単相に比べて小さかった。また、構造緩和した $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_{12}\text{Ce}_3$ 合金の粘性の最低値は $1.2 \times 10^{10}\text{Pa}\cdot\text{s}$ であり、液体急冷材の最低値 $6.0 \times 10^{10}\text{Pa}\cdot\text{s}$ に比べて約2倍高かった。

審 査 結 果 の 要 旨

Mg合金は軽量構造材料として使用されているが、強度が低いために高強度材料としては有用ではない。しかしながら、省エネルギーや高速化などのために、軽いMg合金を高強度化することが望まれている。本研究は、Mg基合金をアモルファス化することによって高比強度が得られることを予想して合金の探索を行い、従来にはない高比強度Mg基アモルファス合金を見出したもので、その結果を全8章にわたって纏めている。

第1章は緒論であり、本研究の背景と目的について述べている。

第2章では試料および実験方法について述べている。

第3章では、本研究で見出したMg-遷移金属-希土類金属系のアモルファス生成範囲を示すと共に、合金の熱的性質、機械的性質を述べている。このMg基アモルファス合金の特徴は、ガラス遷移点が存在し、この温度以上で液体状態になると、冷却速度が小さくてもアモルファス化すること、現用Mg合金の2倍以上の強度を有することである。とくに、Mg-Ni-Y系やMg-Cu-Y系の合金が優れた諸物性を示すことを明らかにしている。

第4章では、SiあるいはGeを含むMg-Cu合金においてもアモルファス化することを見出し、800MPaの強度が得られることを示している。

第5章では、ガラス遷移点と結晶化点との温度範囲（過冷却液体領域）の大きな合金の探索を行い、Agを2at%添加したMg-Cu-Y合金が最大74Kに達し、5mm厚さの試料が金型鑄造によっても得られることを述べている。

第6章では、Mg-Zn-La, Mg-Zn-Ce系合金の急冷材がアモルファス相中にナノスケールのMg結晶粒子が緻密に分散し、930MPaという現用Mg合金の約3倍の強度が得られることを見出ししている。

第7章では、大きな過冷却液体領域を持つMg基アモルファス合金を用い、この温度範囲で粘性を測定している。その結果、粘性は約 $10^7 \text{Pa} \cdot \text{s}$ まで減少し、引張試験で10%以上の伸びを示すことを明らかにしている。このような現象は無機ガラスの場合と同様であり、ガラス加工が可能であることを示唆している。

第8章は総括である。

以上要するに、本論文は、Mg基合金においてアモルファス相が得られる組成を見出し、その熱的性質、機械的性質を調べて、高比強度材料として、極めて有望な材料であること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。