非平衡相バルクアルミニウム基合金の 創製と高強度特性

井上 明久*・木村 久道*

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 49, No. 5 (1999), pp. 214-221

Production and high-strength properties of nonequilibrium bulk aluminum-based alloys

Akihisa INOUE* and Hisamichi KIMURA*

Keywords: aluminum-based alloy, nonperiodic structure, amorphous phase, quasicrystalline phase, powder metallurgy

1. ま え が き

アルミニウム合金の時効硬化現象がドイツの Wilm によって発見されて以降の約90年間、高強度 Al 合金を開発するために膨大な数の研究が行われてきた。この結果、通常の結晶 Al 合金に適用されていた種々な強化法、すなわち、固溶体強化、析出強化、分散強化、微細粒強化、加工強化、繊維配列強化を用いても得られる最大強度は実用上必要とされる5%以上の伸びを有する場合、650~700 MPa である。以前のこれらの膨大なデータは、1000 MPa を上回る超高強度 Al 合金を開発するためには、構造および組織を根本的に変化させる必要性を示唆している。最近の約10年間、我々はアモルファスや準結晶の非周期構造相が通常の結晶合金に見られる転位を介した低応力での変形が生じない特徴を有していることに着目して、Al 基や Mg 基合金でアモルファス化や準結晶化を利用した新規な非平衡相をもつ高強度 Al 合金の開発を行っている^{1)~4)}。

特に1988年、我々は Al 基合金をアモルファス化することにより引張強度が約1200 MPa の高強度に達することを見出した⁵⁾。この強度は単ロール急冷法で作製した薄帯状合金で得たものであるが、これまでの結晶 Al 合金の最高値を約2倍も上回っており、非平衡相を利用した高強度 Al 合金の開発の有効性を示した点で注目される。続いて、1990年にアモルファス相中に3~5 nm 径の fcc-Al 粒子が均一に分散することにより、Al 基合金薄帯の引張強度は1560 MPa にさらに上昇することが明らかになった⁶⁾。非平衡相を利用した高強度 Al 合金の開発において、我々がこれまでに用いてきた非平衡相の特徴、材料形状および機械的性質を図1にまとめている。これらの構造と組織の特徴は、(1)アモルファス相、(2)アモルファス相の結晶化により生成したナノ粒径の Al+化合物相、(3)アモルファス相が部分結晶化したナノ Al+アモルファス相、(4)ナノ粒径準結晶+無粒界 Al 相、(5)ナノ粒状

図1 液体急冷および焼なまし処理によって得られた Al 基合金の非平衡構造相、組織および機械的性質

アモルファス+Al 相、および(6)ナノ粒径 Al+粒界状アモルファス相、の6種類に大別される。いずれの組織合金も、従来の Al 合金に比べて高強度を示している。本稿では、これ

* 東北大学金属材料研究所 (〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1)。Institute for Materials Research, Tohoku University (2-1-1. Katahira, Aoba-ku, Sendai-shi, Miyagi 980-8577).

受理日：平成10年12月28日

表1 液体急冷でアモルファス相が形成される Al 基合金系

Metal-metal system	Metal-metalloid system
Al-Ln, Al-Ca	Al-B-TM, Al-Si-TM
Al-Ln-TM, Al-ETM-LTM, Al-LTM-LTM, Al-Ca-Mg, Al-Ca-Zn, Al-Ca-LTM	Al-Ge-TM

Ln: lanthanide metal, TM: IV~VIII group transition metal, ETM: IV~VI group transition metal, LTM: VII~VIII group transition metal

らの非平衡相 Al 基合金について概説するとともに、特に最近開発されている高耐熱強度のナノ準結晶粒子分散 Al 合金について詳述する。

2. バルクアモルファス合金

表1は単ロール急冷法により Al 基アモルファス相が生成する合金系をまとめている。アモルファス合金は金属-金属系と金属-半金属系に分類され、金属-金属系の Al-希土類金属 (Ln)-遷移金属 (TM) と Al-IV~VI 族金属 (ETM)-VII~VIII 族金属 (LTM) 系が高強度が得られることから重要な合金系となっている⁷⁾。Al 基のアモルファス合金は薄帯材の外に、融液引出法により丸断面の細線として40~120 μm の直径の範囲内で作製され、薄帯材と同程度の900~1100 MPa の引張強度を示す⁸⁾。また、高圧ダイカスト法を用いることにより表面層のみアモルファス相が生成したバルク材が作製される⁹⁾。アモルファス表面層の厚さは直径4 mm 材では約0.5 mm に達しており、アモルファス表面層の高硬度、高耐食性を利用する材料として使用できるとされる。しかし、いかなる鋳造法を用いても1 mm 厚さ以上のバルク状の Al 合金全体をアモルファス化することは、低いガラス形成能のために達成されていない。

幸いなことに、Al-Ln-TM 系の85 at% Al 近傍では結晶化前にガラス遷移と約30 K の温度間隔の過冷却液体域が現れる¹⁰⁾。この過冷却液体域では適当なひずみ速度を選ぶことにより大きな粘性流動を示す。最近、この流動性を利用してガス噴霧法で作製した Al 基アモルファス粉末を押出成形することにより、バルク材が作製できるようになっている¹¹⁾。たとえば、25 μm 直径以下の $\text{Al}_{85}\text{Ni}_{10}\text{Ce}_5$ アモルファス粉末を結晶化開始温度 (T_x) よりはるかに低い443~493 K の温度域で、0.1 mm/s の押出速度で、2.25~2.50 の押出比の条件で、直径10~20 mm の円柱状バルクアモルファス合金が作り出されている。押出成形法によるバルク Al 基アモルファス合金の作製はごく最近成功したものである。これは、 T_x 以下で80~110 K の広い温度域で過冷却液体を示す Zr 基や Pd 基のアモルファス合金の粘性流動特性が詳細に調べられ、粉末の固化成形には粘性がひずみ速度に依存しないニュートン流動の利用の重要性を明らかにしており^{12),13)}、この知見に基づいてニュートン流動を極力引き出せる押出条件を選ぶことにより初めて成功したものである。数年以内に、さらに大形状の高強度、高延性 Al 基アモルファス合金が作り出されるものと期待できる。

図2 アモルファス $\text{Al}_{88}\text{Ni}_9\text{Ce}_2\text{Fe}_1$ 合金を部分結晶化させて得たナノ Al 粒子分散複相合金の引張破断強度 (σ_t)、引張破断伸び (ϵ_t)、ヤング率 (E)、ビッカース硬さ (HV) および Al 相の格子常数 (a_0) の Al 相の体積分率 (V_f) による変化

3. ナノ Al 粒子分散アモルファス合金

大過冷却液体 (アモルファス相) からの相変態は、(1)均一核生成、(2)高核生成頻度、(3)低成長速度、(4)固/液界面での低拡散能溶質元素の高濃度勾配、(5)溶質元素の再分配制御による新組成の準安定相の生成、(6)高溶質濃度の残留アモルファス相の生成、(7)無欠陥ナノ結晶粒子の生成、(8)固/液界面での高稠密充填構造、(9)ナノスケールな粒子間隔、および(10)析出粒子のナノ寸法と球状形態、などの特徴をもっている。これらの特徴を利用することにより、残存アモルファス相を含む新しいナノ Al 粒子分散アモルファス合金が開発されている⁶⁾。

88 at% Al の高濃度 Al 基アモルファス合金の結晶化は、 $\text{Am} \rightarrow \text{Am}' + \text{fcc-Al} \rightarrow \text{Al} + \text{化合物}$ の2段階反応で生じ、連続冷却変態 (C.C.T.) 曲線も二つの相のノーズ点をもっている。このような合金においては、冷却速度を変化させたり、アモルファス相を第一段目の結晶化温度域まで加熱することにより、3~5 nm 径の Al 粒子が20~25% の体積分率 (V_f) でアモルファス相中に均一に分散したナノ複相組織が生成する。このナノ複相材の引張強度 (σ_t) は図2に示すように約25% の V_f でアモルファス単相材に比べて約1.4倍も高い値 (1560 MPa の最高値) を示すほかに、ヤング率や硬さも同様に増大する。しかし、さらに V_f を増大させると、残存アモルファス相が脆くなり、 σ_t は大きく低下する。最適な V_f の σ_t

図3 アモルファス相粉末を温間押出することにより得たナノ結晶Al基合金P/M材の引張強度と回転曲げ疲労強度の関係。商用のAl合金(O, T4, T6処理材)のデータが比較のために示されている

の増大は、(1) Al粒子径が小さく、転位を含むことができないことによる完全結晶効果、(2) アモルファス/Al界面が低界面エネルギーのために過剰空孔を含んでいないことによる高稠密充填界面効果、および(3) Al粒子がナノ粒径であるためにアモルファス相において10~20 nm幅で生じる不均一せん断変形に対して有効な抵抗体として働くことができるナノ粒径効果、の相乗作用により生じると考えられる。残念ながら、これらの高強度は薄帯状材料でのみ認められており、押出法を用いたバルク材の作製が試みられている。強度がきわめて高いほかに、押出温度もアモルファス相の押出成形温度よりも低くしなければならないなどの問題が残されている。しかし、最も高い強度が期待できるために、ナノAl粒子分散型アモルファス合金のバルク成形化に向けた開発が現在も続けられている。

4. バルクナノ結晶合金

Al基アモルファス粉末の押出温度を化合物が析出する2段階目の結晶化温度近傍に高めることにより、真密度の大形状バルク材が得られる。その組織は40~50 nm径の Al_3LTM 化合物および約10 nmの Al_3ETM や $Al_{11}Ln_2$ 化合物が100~200 nm径のAl母相中に均一に分散したナノ複相となっている¹⁴⁾。このバルクナノ結晶合金の引張強度と回転曲げ疲労強度の関係を従来の結晶Al合金のデータと併せて図3に示す。バルクナノ結晶合金は850~1000 MPaの高引張強度と320~370 MPaの高い回転曲げ疲労強度を示し、従来の時効硬化

図4 Al-Ni-Mm合金P/M材における降伏強度(0.2%耐力)と結晶粒径($d^{-0.5}$)との関係

型の商用Al合金や急速凝固技術を用いて最近開発されているAl基合金に比べてもはるかに優れている¹⁵⁾。この高強度の原因を探るために、降伏強度(0.2%耐力)とAl母相の粒径(d)の関係を図4に示す¹⁶⁾。Al-Ni-Mm合金での700~800 MPaの高い耐力が化合物の分散強化と結晶粒の微細強化の二つの寄与で生じており、またその合金の直線関係から求められる強化による耐力の上昇量は約400 MPaであることが理解される。ここで、これらの強化機構による耐力の上昇量についてオロワンの分散強化機構とホールペッチの結晶粒微細化機構を用いて検討してみる。

分散強化がオロワン機構により生じると考えると、耐力のせん断応力の上昇量($\Delta\tau$)は(1)式で与えられる¹⁷⁾。

$$\Delta\tau = 0.81Gb / \{2\pi(1-\nu)^{1/2} \cdot \ln(2r_s/r_0) / (\lambda_s - 2r_s)\} \quad (1)$$

ここで、 G はAlのせん断剛性率(約27 GPa)、 b はAlのバーガースベクトル(2.86×10^{-10} m)、 ν はAlのポアソン比(0.345)、 r_s は析出粒子半径($\sqrt{2/3}(r)$)、 r_0 はAlの転位芯の半径(2.86×10^{-10} m)、 λ_s は $1.25r(2\pi/3V_f)^{1/2}$ 、 V_f は析出物の体積分率である。現在の合金の r と V_f はそれぞれ 2.5×10^{-8} mと0.34である¹⁸⁾。(1)式から得られる $\Delta\tau$ は129 MPaであり、耐力の上昇量($\Delta\sigma_{0.2}$)は395 MPaと評価される。

一方、Al母相の結晶粒微細化による0.2%耐力($\sigma_{0.2}$)の上昇は(2)式のホールペッチの関係により表される^{19), 20)}。

$$\sigma_{0.2} = \sigma_0 + kd^{-n} \quad (2)$$

ここで、 σ_0 は粒界寄与を除くすべての強化機構による単一粒の降伏強度、 k は降伏強度の上昇において粒界の寄与率と関係する常数、 d は粒径あるいは亜粒径、 n は0.5~1.0の範囲の指数であり、ここでは0.5と仮定している。現在のナノ結晶合金の σ_0 は固溶体強化と0.2%伸びまでのひずみ強化であり、分散強化による寄与内に含まれる。 k は商用の純Al²¹⁾で75 MPa $\mu\text{m}^{1/2}$ 、最適時効した7075合金²²⁾で120 MPa $\mu\text{m}^{1/2}$ 、Al-Cu合金²³⁾で220 MPa、過時効状態の7091合金²⁴⁾で220 MPa $\mu\text{m}^{1/2}$ であることが報告されている。ここでは、 k は135 MPa $\mu\text{m}^{1/2}$ と仮定した。 kd^{-n} の計算値は $d=100$ nmで426 MPa、 $d=200$ nmで302 MPaである。したがって、分散強化と結晶粒微細化の和で表される $\sigma_{0.2}$ は、 $d=100$ nmで821 MPa、 $d=200$ nmで697 MPaである。これらの計算した $\sigma_{0.2}$ は実験値とほぼ一致しており、強化機構の解釈の妥当性を示している。このような二つの機構の重なり合いは、本合

図5 液体急冷したAl-Mn-Ce系合金の組織，曲げ延性および引張破断強度 (σ_f) の組成依存性

図6 液体急冷した $\text{Al}_{92}\text{Mn}_6\text{Ce}_2$ 合金の透過電顕明視野像(a)および制限視野電子回折図形(b)

金の化合物析出量が多くなく，すべり転位運動が粒内の化合物と粒界の両方で阻止される特異なナノ複相組織となっているためと理解される。

ナノ結晶合金は，0.5の高いひずみ速度感受性指数を有するとともに， 1.0 s^{-1} の高ひずみ速度で670%に達する大きな伸びを示し，高速超塑性が発現する²⁵⁾。このナノ結晶合金は，最高約1 GPaの σ_f を示すことからGIGASと商標され，実用化されている^{26)~28)}。GIGAS合金の特徴は，比強度と比剛性が従来のAl基やTi基合金よりも優れていることであり，これらの特徴を生かすことにより，高速反転運動を行う機械部品，俊敏な運動を要求されるロボットのアーム部品，軽さと強さが要求されるロボットの支柱材および高分子材料用の温間成形用金型などに実用されている。

5. ナノ準結晶粒を主相とするバルクAl基合金

正20面体準結晶相がMn²⁹⁾，Cr³⁰⁾，V^{31,32)}を溶質元素として含む急速凝固Al基合金で生成することが知られている。Al-遷移金属(TM)基正20面体構造は，55個の原子を含むマッカイ正20面体クラスター³³⁾が貼付け原子を介して3次元準格子に配列した状態にあることが推定されている³⁴⁾。正20面体相は転位を含むことはできるが，約1000 K以下の温度域で転位が移動することはきわめて困難である。これは転位が移動することにより準格子が壊されるためである^{35),36)}。我々は，チュクラスキー法により正20面体の大きな $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{10}\text{Mn}_{20}$ 単準結晶塊(直径10 mm×70 mm)を育成し，この単準結晶塊の機械的性質の方位および温度依存性を調べた^{37),38)}。こ

図7 液体急冷した $\text{Al}_{94.5}\text{Cr}_3\text{Ce}_1\text{Co}_{1.5}$ 合金の透過電顕明視野像(a)と電子回折図形(b)。1, 3, 4, 5, 6は正20面体準結晶の(111100)，(211100)，(211111)，(221001)，(322101)および(332002)の回折リングを示している

の化学量論単準結晶は室温で200 GPaの高いヤング率，72 GPaの高い剛性率および700の高いビッカース硬さを示すが，塑性変形能はもたず，きわめて脆い。しかし，1000 K以上では準結晶は大きな塑性変形能をもつようになるが，圧縮強度は1000~1100 Kにおいても650 MPaの高い値を保持している。高いヤング率と硬さおよび高耐熱強度を利用することにより，準結晶を主相とする高強度Al合金の開発が期待される。その開発の鍵は良好な延性をもつ準結晶を主相とする合金が作製できるか否かにかかっている。

準結晶を主相とするAl基合金の高強度と高延性は，ナノ準結晶粒子がAl相と共存し，しかも球形かつ微細であり，均一に分散した組織状態で得られることが期待される。また，そのナノ組織状態は過冷却液体の結晶化に対する安定性が増大することにより得られるものと予想される。したがって，我々は準結晶合金としてよく知られているAl-MnやAl-Cr合金にAl合金の急冷効果を高めるのに効果的なLn元素を添加したAl-Mn-LnおよびAl-Cr-Ln系3元合金の急速凝固材の組織，曲げ延性および引張強度の組成依存性を調べた。図5に示したAl-Mn-Ce系合金³⁹⁾に見るように，I+Alの混在相が92 at%Al以上の高Al濃度域で形成され，その混相合金は良好な曲げ延性と1320 MPaの高引張強度を有している。その混相組織は図6に示すように，約50 nm径の球形のI相が5~10 nm厚さのAl相で囲まれた特異なものであり，I相から得た電子回折図形はハロー状となっており，I相粒子は無秩序方位を有している。これは，I相が初晶として晶出後，残液からAl相が析出する凝固様式をとるためと理解される。また，I相の体積率は60~70%の高い値となっている。同様なナノ混合組織は急速凝固したAl-Cr-Ce-Co合金においても生成する⁴⁰⁾。図7は $\text{Al}_{94.5}\text{Cr}_3\text{Ce}_1\text{Co}_{1.5}$ 急速凝固合金の透過電顕明視野像，電子回折図形および暗視野像を示している。20~40 nm径のI相粒子が高傾角粒界を含まないAl相中に均一に分散しており，このナノ複相合金も1340 MPaの高い引張強度を示す。1000 MPa以上の高い σ_f と400以上の高いHVは種々な遷移金属(M)を含む急速凝固 $\text{Al}_{93.5}\text{Cr}_3\text{Ce}_1\text{Co}_{1.5}\text{M}_1$ 合金においても得られている⁴¹⁾。I相を主相とするAl基合金は良好な冷間加工性もち，70%以上の圧下率まで冷間圧延でき，強圧延材においても割れは見られない⁴²⁾。さらに，強冷間圧延材ではAl相と混在

図8 液体急冷したAl基合金の正20面体とAl混在相の凝固様式による変化の模式図

するI相の粒径が5~10 nmとさらに微細化しており、I相も強度の冷間圧延により細片化することが明らかになっている。

図8はI+Al混在相の凝固様式による変化を模式的に示している。良好な延性と高引張強度は、ナノ準結晶が初晶として析出後、残液からAlが凝固する特異な凝固過程を経て生成したナノ複相合金(a)においてのみ得られる。一方、fcc-Al固溶体が初晶として生成し、次いでI相がAl相の粒内や粒界に析出する凝固様式(b)、あるいはナノAl粒子が初晶として析出後、残液からAl粒界に沿ってI相が析出する凝固様式(c)の場合には、高引張強度や高延性を示さない。

上述したI相を主相とする合金の結果は単ロール急冷薄帯から得たものであるが、ナノ粒径I相が無粒界Al相で囲まれたナノ複相組織は、Al-Mn-LnやAl-Cr-Ln-TM系のほか、図9に示すようにLnを含まないAl-Mn-TM系のガス噴霧粉末においても生成される⁴³⁾。同様の結果がAl-Cr-TM系でも得られている⁴³⁾。そのガス噴霧粉末をI相の分解温度よりも低い673 K以下で押し出すとき、粉末と同様な複相組織をもつ真密度なバルクI相合金が得られる。図10は押し出成形法で作製したI相を主相とするバルクナノ複相合金の引張強さと伸びの関係を、JISハンドブックから得た商用Al合金のデータとともに示している⁴⁴⁾。バルクI相合金は500~850 MPaの高い σ_f と5~25%の大きな伸びを有し、

図9 高圧Arガス噴霧法で作製したAl₉₃Mn₅Co₂合金粉末の透過電顕明視野像(a)と電子回折図形(b)

図10 ナノ準結晶を主相とするAl-Cr-Ce-CoおよびAl-Mn-Ce-Co合金P/M材の引張強度(σ_f)と伸び(ϵ_f)の関係。商用のAl合金およびアモルファス粉末から得たAl合金P/M材のデータも比較のため示している

これらの性質は商用Al合金の特性を大きく上回っている。さらに、Al-Mn-LnやAl-Cr-Ln系のバルクI相合金は室温で約100 GPaの高ヤング率のほかに、473 Kで350 MPa、573 Kで200 MPaのそうとうに優れた耐熱強度を示す。Al₉₄Cr_{2.5}Co_{1.5}Mm₁Zr₁のバルクI相合金の回転曲げ疲労強度は室温で240 MPa、423 Kで210 MPaであり⁴⁵⁾、Al-Si-Fe系の商用Al合金の疲労強度(175 MPaと125 MPa)⁴⁶⁾よりもはるかに高い値となっている。一方、Lnを含まないAl_{93~95}(Cr, Mn, Ni)_{5~7}およびAl_{93~95}(Cr, Mn, Cu)_{5~7}系のバルクI相合金は、500~800 MPaの σ_f 、30%に達する大きな伸びおよび160 kJ/m²に達する高衝撃破壊エネルギーを示し⁴⁷⁾、すべての機械的特性において7075-T6アルミニウム合金を上回っている。

さらに最近、我々はほぼ単相のI相が急速凝固Al_{84.2}Fe_{7.0}Cr_{6.3}Ti_{2.5}合金で生成することを見出している⁴⁷⁾。Al-Fe系合金でI相が生成する報告はこれまでになく、初めての結果と思われる。Fe, Cr, Tiの溶質元素はfcc-Al相中で低拡散能を

図11 $\text{Al}_{93}\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Ti}_2$ 合金 P/M 材の X 線回折図形。比較のため急速凝固 (MQ) した $\text{Al}_{96}\text{Cr}_4$, $\text{Al}_{94}\text{Cr}_6$, $\text{Al}_{92}\text{Cr}_8$ 合金のデータも示してある

もっているため、Al-Fe-Cr-Ti 系の I 相合金は高い耐熱強度特性を示すことが期待される。化学量論準結晶組成よりもはるかに高 Al 濃度の $\text{Al}_{93}\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Ti}_2$ 合金においても、図11の X 線回折図形に示すように主として I 相と Al よりなるナノ混相組織が $125\text{ }\mu\text{m}$ 径以下のガス噴霧粉末において生成する^{48),49)}。粉末の押出しバルク合金は主として I + Al 相となっている。図12は $\text{Al}_{93}\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Ti}_2$ バルク I 相合金の耐熱強度を、商用の高強度型 Al 合金⁵⁰⁾ および米国の空軍最終目標値のデータと比較して示している。新しい Al-Fe-Cr-Ti 合金は 473 K で 400~460 MPa, 573 K で 350~360 MPa の高耐熱強度を示し、air-force 目標レベルを上回っている。さらに、573 K, 1000 h 後においても高耐熱強度が維持されており、組織も 400 nm 以下の微細な I 相粒子と約 500 nm 径の Al のナノ混相であることが確認されている。

表2は I 相基 Al 合金の合金系、組織および機械的性質の特徴をまとめている。I 相基 Al 合金は、Al-Mn-Ln や Al-Cr-Ln-TM 系の高強度型、Al-Mn-Cu-TM や Al-Cr-Cu-

図12 準結晶分散 Al 合金 P/M 材の引張強度と試験温度との関係。商用の耐熱 Al 合金および米国の空軍最終目標値も比較のために示してある

図13 準結晶分散 Al 合金と商用の超々ジュラルミン (7075-T6 合金) との機械的性質の比較

TM 系の高延性型および Al-Fe-Cr-Ti 系の高耐熱強度型の 3 グループに分類される。表中の機械的性質を 7075-T6 合金と比較するとき、現在のナノ準結晶 Al 合金は、図13にまとめているように、熱膨張係数以外のすべての性質、すなわち引張強度、耐熱強度、シャルピー衝撃破壊エネルギー、冷間加工性、伸びおよび剛性率において優れている。これらの優れた特性により、ナノ I 相バルク Al 合金は新しいタイプの高強度、高延性、高耐熱強度合金として今後の発展が期待されている。

表2 ナノ準結晶粒子分散 Al 合金の合金系、組織および機械的性質の特徴

Type	Alloy system	Structure	Mechanical properties
High-strength alloy	Al-Cr-Ce-TM Al-Mn-Ce	Al+Q	$\sigma_f \doteq 600 \sim 800 \text{ MPa}$ $\varepsilon_P \doteq 5 \sim 10\%$
High-ductility alloy	Al-Mn-Cu-TM Al-Cr-Cu-TM	Al+Q	$\sigma_f \doteq 500 \sim 600 \text{ MPa}$ $\varepsilon_P \doteq 12 \sim 30\%$
High-elevated temperature strength alloy	Al-Fe-Cr-Ti	Al+Q+ $\text{Al}_{23}\text{Ti}_9$	$\sigma_f \doteq 350 \text{ MPa at } 573 \text{ K}$

σ_f : 引張強度, ε_P : 伸び

図14 液体急冷した $\text{Al}_{94}\text{V}_4\text{Fe}_2$ 合金の透過電顕明視野像 (a) と電子回折図形 (b)

表3 93~95 at% の高 Al 濃度の Al-Ln-TM および Al-ETM-LTM 系合金の液体急冷材の組織の溶質元素による変化

Element	Lanthanide	ETM			LTM
	Ln	Ti	V	Cr Mn	Fe Co Ni Cu
Structure	Am	Al+Am	Al+Am/ Al+Q	Al+Q	Al+Comp.

6. ナノ粒状アモルファス合金

これまでに述べてきたデータは、Al-Mn, Al-Cr, Al-Fe 系などの Al-LTM 族合金に限られていたが、さらに最近我々は周期律表で IV 族と V 族の溶質元素を含む Al-V と Al-Ti 基急速凝固薄帯の組織と機械的性質を調べた。その結果、 $\text{Al}_{94}\text{V}_4\text{Fe}_2$ 合金⁵¹⁾は、図14に例証するように、約10 nm のナノ粒状アモルファス相が約7 nm の Al 相と混在した組織となっている。ナノ粒径 Al 相が初晶として晶出する際に、溶質元素が残液中に排出され、残液がアモルファス形成能を持った結果、形成されたものと推察される。同様なナノ粒状アモルファス相は $\text{Al}_{93}\text{Ti}_4\text{Fe}_3$ 急冷薄帯⁵²⁾においても生成している。これらのナノ粒状アモルファス合金は良好な曲げ延性を有し、 σ_f は $\text{Al}_{94}\text{V}_4\text{Fe}_2$ で1390 MPa, $\text{Al}_{93}\text{Ti}_4\text{Fe}_3$ で1320 MPa である。

7. 急速凝固 Al 基合金の非平衡相生成傾向の一般則

表3は93~95 at% の高 Al 濃度の Al-Ln-TM および Al-ETM-LTM 系の急速凝固薄帯の組織をまとめている。その組織が、周期律表での TM 元素の族番号の減少に従って、Al+化合物→Al+正20面体準結晶→Al+アモルファス→アモルファスへと系統的に変化していることが注目される。急速凝固組織のこのような系統的变化は、TM 元素の族番号の減少により、Al と TM に対する原子寸法差が増大するとともに Al と TM に対する負の混合熱量も増大することにより、過冷却液体が安定化するための条件が満足されるようになるためと解釈される。上述したデータに基づいて、2 元および 3 元の急速凝固 Al 基合金の組織を図15にまとめている。アモルファスおよびナノ準結晶の非周期構造相が、急速凝固した Al-Ln と Al-ETM 2 元系および Al-Ln-ETM, Al-Ln-LTM および Al-ETM-LTM 3 元系合金の約92 at% Al 以上の高 Al 濃度域で容易に生成することが再確認される。多く

図15 液体急冷した Al-Ln, Al-ETM, Al-LTM 系 2 元合金および Al-Ln-ETM, Al-ETM-LTM, Al-LTM-Ln 系 3 元合金の組織

の Al 基合金でナノ粒径非周期構造相が容易に生成し、しかも優れた機械的性質を示すことは、本稿で紹介した非周期構造 Al 基合金が新しい高強度軽金属材料として発展できるものと期待される。

8. おわりに

ナノ粒径の非周期相を主相とする新しいタイプの高強度 Al 基合金が過冷却液体のクラスタ構造、組成および安定性を制御することにより作製できることが明らかになった。したがって、過冷却液体の安定性、組成および非周期構造を制御するという新しい材料創製法により、より高機能特性をもつ他のタイプの新しい Al 基合金が今後開発できるものと予想される。他の合金系でのバルク金属ガラスの生成においても注目されている。安定化過冷却液体に着目した新しい物質開発法への関心が今後一層高まることを切望している。

参考文献

- 1) 井上明久：軽金属, 45 (1995), 284.
- 2) A. Kato, A. Inoue, H. Horikiri and T. Masumoto: Mater. Trans., JIM, 36 (1995), 977.
- 3) A. Inoue: Function & Materials, 16 (1996), 127.
- 4) A. Inoue and H. M. Kimura: Current Opinion in Solid State & Materials Science, 2 (1997), 305.
- 5) A. Inoue, K. Ohtera and T. Masumoto: Jpn. J. Appl. Phys., 27 (1988), L479.
- 6) Y. H. Kim, A. Inoue and T. Masumoto: Mater. Trans., JIM, 32 (1990), 599.
- 7) A. Inoue and T. Masumoto: Encyclopedia of Mater. Sci. Eng., ed. R. W. Cahn, 2 (1990), 659.
- 8) A. Inoue, K. Amiya, I. Yoshii, H. M. Kimura and T. Masumoto: Mater. Trans., JIM, 35 (1994), 485.
- 9) A. Inoue, K. Onoue and T. Masumoto: Mater. Trans., JIM, 35 (1994), 808.
- 10) A. Inoue, K. Ohtera, A. P. Tsai, H. M. Kimura and T. Masumoto: Jpn. J. Appl. Phys., 27 (1988), L1579.
- 11) A. Inoue, K. Kita, K. Ohtera and T. Masumoto: J. Mater. Sci. Lett., 7 (1988), 1287.
- 12) Y. Kawamura, H. Kato, A. Inoue and T. Masumoto: Mater. Sci. Eng., A219 (1996), 39.
- 13) H. Kato, Y. Kawamura, A. Inoue and H. S. Chen: Appl. Phys.

- Lett., **73** (1998), in press.
- 14) K. Ohtera, A. Inoue, T. Terabayashi, H. Nagahama and T. Masumoto: *Mater. Trans., JIM*, **33** (1992), 775.
 - 15) A. K. Vasudevan and R. O. Doherty: *Aluminum Alloys*, Academic Press, London, (1989).
 - 16) 大寺克昌: 博士論文「Al 基急速凝固非平衡相粉末の作製とその押出し材の作製」(東北大学), (1996).
 - 17) J. W. Martin: *Micromechanism in Particle Hardened Alloys*, Cambridge University Press, Cambridge, (1980), p. 62.
 - 18) R. O. England, J. R. Pickens, K. S. Kumar and T. J. Langan: *Dispersion Strengthened Aluminum Alloys*, ed. by Y. W. Kim and W. M. Griffith, The Minerals, Metals & Materials Society, (1988), p. 371.
 - 19) E. O. Hall: *Proc. Phys. Soc., London*, B64 (1951), 747.
 - 20) N. J. Petch: *J. Iron Steel Inst.*, 174 (1953), 25.
 - 21) V. R. Bennett, W. D. Nix and A. S. Tettelman: *The Principles of Engineering Materials*, Prentice-Hall Inc., (1973), p. 226.
 - 22) R. F. Decker: *Met. Trans.*, **4** (1973), 2495.
 - 23) J. A. Wert: *Strength of Metal Alloys*, ed. by R. C. Gifkins, Pergamon Press, Oxford, (1980), p. 339.
 - 24) Y. W. Kim and W. M. Griffith: *PM Aerospace Materials*, Shrewsburg, UK, MPR, (1984), p. 1.
 - 25) K. Higashi, T. Mukai, S. Tanimura, A. Inoue, T. Masumoto, K. Kita, K. Ohtera and J. Nagahora: *Scr. Metall.*, **26** (1992), 191.
 - 26) YKK Catalog, (1995).
 - 27) 大寺克昌, 寺林武司, 竹谷桂之, 井上明久, 増本 健: まてりあ, **36** (1997), 634.
 - 28) 永洞純一: 軽金属, **48** (1998), 591.
 - 29) D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias and J. W. Cahn: *Phys. Rev. Lett.*, **53** (1984), 1951.
 - 30) A. Inoue, H. M. Kimura and T. Masumoto: *J. Mater. Sci.*, **22** (1987), 1758.
 - 31) A. Inoue, L. Arnberg, B. Lehtinen, M. Oguchi and T. Masumoto: *Metall. Trans.*, **17A** (1986), 1657.
 - 32) K. V. Rao, J. Fidler and H. S. Chen: *Europhys. Lett.*, **1** (1986), 647.
 - 33) A. L. Mackay: *Sov. Phys. Crystallogr.*, **26** (1981), 517.
 - 34) S. Nanao: *Bulletin Japan Inst. Metals*, **29** (1990), 802.
 - 35) S. Takeuchi: *Tetsu-to-Hagane*, **78** (1992), 1517.
 - 36) E. Voision and A. Pasturel: *Phil. Mag. Lett.*, **55** (1987), 123.
 - 37) Y. Yokoyama, A. P. Tsai, A. Inoue and T. Masumoto: *Mater. Trans., JIM*, **32** (1991), 1089.
 - 38) Y. Yokoyama, A. Inoue and T. Masumoto: *Mater. Trans., JIM*, **34** (1993), 135.
 - 39) A. Inoue, M. Watanabe, H. M. Kimura, F. Takahashi, A. Nagata and T. Masumoto: *Mater. Trans., JIM*, **33** (1992), 723.
 - 40) A. Inoue, H. M. Kimura, K. Sasamori and T. Masumoto: *Mater. Trans., JIM*, **35** (1994), 85.
 - 41) A. Inoue, H. M. Kimura, K. Sasamori and T. Masumoto: *Mater. Trans., JIM*, **36** (1995), 6.
 - 42) A. Inoue, H. M. Kimura, M. Watanabe and A. Kawabata: *Mater. Trans., JIM*, **38** (1997), 756.
 - 43) K. Kita, K. Saitoh, A. Inoue and T. Masumoto: *Mater. Sci. Eng.*, A226-228 (1997), 1004.
 - 44) A. Inoue and H. M. Kimura: *Mater. Sci. Forum*, 235-238 (1987), 873.
 - 45) S. Adachi, T. Kubota, T. Kohno, M. Otsuki, M. Miyahara, J. Nagahora, K. Kita, T. Matsuda, M. Oguchi and A. Inoue: *Aluminum Alloys*, ed. T. Sato et al., **3** (1988), 1319.
 - 46) Catalog of Kobe Steel Ltd.
 - 47) A. Inoue, H. M. Kimura, K. Sasamori and K. Kita: *Aluminum Alloys*, ed. T. Sato et al., **3** (1988), 1841.
 - 48) 木村久道, 井上明久, 笹森健一郎, 喜多和彦, 大野木輝明: 軽金属, **48** (1988), 263.
 - 49) 木村久道, 井上明久, 笹森健一郎, 喜多和彦, 大野木輝明: 軽金属, **48** (1988), 494.
 - 50) 金属データブック: 日本金属学会編, 丸善, (1984).
 - 51) A. Inoue, H. M. Kimura, K. Sasamori and T. Masumoto: *Mater. Trans., JIM*, **36** (1995), 1219.
 - 52) H. M. Kimura, K. Sasamori, T. Negishi and A. Inoue: *Nanostruct. Mater.*, **8** (1997), 833.