研 究

非周期構造をもつナノ粒子分散 Al-M (M=Cr, V, Ti) 系合金の作製と機械的性質

木村 久道, 井上 明久, 笹森賢一郎

東北大学金属材料研究所, 〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1.

Production and Mechanical Properties of Al-M (M=Cr, V, Ti) Base Alloys
Containing Aperiodic Nano-Particles

Hisamichi Kimura, Akihisa Inoue and Kenichiro Sasamori

Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577.

Received August 17, 1999

SYNOPSIS

We examined the structure in rapidly solidified Al-M (M=Mo, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) binary alloys and noticed that a quasicrystalline phase is formed in the M=V, Cr and Mn alloys. The fcc-Al plus quasicrystalline structure was formed in the range of 4 to 16 at%Cr or 6 to 23 at%Mn, and having almost single quasicrystalline phase in the vicinity of 14.0 at%V, 15.4 at%Cr or 22.5 at%Mn. The Vickers hardness values of the $\text{Al}_{86}\text{V}_{14}$, $\text{Al}_{84.6}\text{Cr}_{15.4}$ and $\text{Al}_{77.5}\text{Mn}_{22.5}$ alloys with having almost single quasicrystalline phase were 735, 1010 and 710, respectively and the grain size of the quasicrystalline phase was 200, 450 and 650 nm, respectively. The addition of Ce in the Al-Cr binary alloys was effective for the extension of the solute concentration range of quasicrystalline phase to a lower solute concentration range. The particle size and volume fraction of the quasicrystalline phase in the $\text{Al}_{94}\text{Cr}_5\text{Ce}_1$ alloy were about 200 nm and 70 %, respectively and the tensile fracture strength (σ_f) was 650 MPa. The σ_f increased to 1080 MPa for the $\text{Al}_{93}\text{Cr}_3\text{Ce}_1\text{Co}_1$ alloy in which the particle size and volume fraction were about 50 nm and 70 %, respectively. The σ_f of the $\text{Al}_{94}\text{V}_4\text{Fe}_2$ alloy was 1390 MPa and the particle size and volume fraction were about 13 nm and 50 %, respectively. Similarly, the σ_f of the $\text{Al}_{93}\text{Ti}_4\text{Fe}_3$ alloy was 1320 MPa and the particle size and volume fraction were about 12 nm and 30 %, respectively. In aluminum alloys containing nanoscale quasicrystalline and amorphous particles, the 0.2 % proof stress ($\sigma_{0.2}$) increased with decreasing particle size up to about 25 nm. When the particle size decreased further to was less than about 25 nm, the $\sigma_{0.2}$ decreased with decreasing particle size. The transition from Hall-Petch relation to inverse Hall-Petch relation was recognized to occur in the vicinity of 25 nm.

KEY WORDS

aluminum-base alloy, nanoparticle, quasicrystalline phase, amorphous phase, mechanical properties

1 緒 言

正20面体準結晶単相のAl合金は、市販の超々ジュラルミンに比べて、硬さおよびヤング率ではそれぞれ3倍以上^{1,5)}、約3倍³⁾の大きな値を、熱膨張係数では室温近傍で約1/2の低い値^{2,3)}を示すなどの特徴を有している。この特徴を利用することにより、従来のAl基合金では得られない高強度、高剛性および低熱膨張を具備した新しいタイプのAl基合金を作製することが期待できる。

本研究では、急速凝固したAl-M (M: 遷移金属)系2元合金、Al-Cr-Ce, Al-Cr-M, Al-V-MとAl-Ti-M系3元合金およびAl-Cr-Ce-MとAl-Cr-Mm-Co (Mm: ミッシュメタル)系4元合金の組織、機械的性質および強化機構を調べ、90 at%以上の高Al濃

度域でfcc-Al相中に非周期構造をもつナノ粒子を分散させた高比強度Al合金の作製の可能性を探索する。

2 試料及び実験方法

液体急冷(MQ)用合金をアーク溶解炉で作製し、単ロール型液体急冷装置を用い、Arガス雰囲気中で銅ロール周速を40 m/sとして、厚さ10~20 μm 、幅約1 mmのAl合金リボン材を作製した。急速凝固Al合金の構造解析はX線回折装置を、組織観察は透過電子顕微鏡(TEM)を用いて行った。引張強度はインストロン試験機を、硬さはマイクロビッカース硬度計を用い、前者に関してはひずみ速度 $8.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ で、後者に関しては荷重25 gで測定した。

3 実験結果及び考察

3.1 急速凝固 Al-M 系 2 元合金

Fig.1 は急速凝固 Al_{98}M_2 ($\text{M}=\text{Mo}, \text{V}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) 合金の X 線回折図形である。生成相は, $\text{M}=\text{Mo}, \text{V}$ では過飽和固溶体 fcc-Al 相 (以下, Al 相と記す), $\text{M}=\text{Fe}$ では $\text{Al}+\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ 化合物, $\text{M}=\text{Co}$ では $\text{Al}+\text{Al}_9\text{Co}_2$ 化合物, $\text{M}=\text{Ni}$ では $\text{Al}+\text{Al}_3\text{Ni}$ 化合物と同定される。全ての合金で準結晶を示す回折線は認められない。Fig.2 は急速凝固 Al_{96}M_4 ($\text{M}=\text{Mo}, \text{V}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) 合金の X 線回折図形である。 $\text{M}=\text{Cr}, \text{Mn}$ では Al 相のみであるが, $\text{M}=\text{Mo}$ では $\text{Al}+\text{Al}_{12}\text{Mo}$, $\text{M}=\text{V}$ では $\text{Al}+\text{Al}_{11}\text{V}$ の複相組織になる。これらの結果は, 急速凝固 Al-4 at%M ($\text{M}=\text{Mo}, \text{V}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) 合金では準結晶が生成しないことを示している。Fig.3 は急速凝固 $\text{Al}_{100-x}\text{Cr}_x$ ($x=4, 6, 8$ at%) 合金の X 線回折図形である。 $x=4$ at% では Al 相の X 線回折ピークのみである。Al への Cr の平衡固溶限が 0.125 at%⁹⁾ であることから, 急速凝固によって Al への Cr の固溶限が大きく拡大されたことになる。 $x=6$ at% では Al 相の X 線回折ピーク以外に非常に弱いピーク強度をもつ準結晶の X 線回折ピークが見られ, 低溶質濃度域での準結晶の生成を示している。 $x=8$ at% になると準結晶の回折ピークは大きくなり, 準結晶量は増大している。図中の準結晶の指数付けは Elser⁷⁾ の方法で行っている。Fig.4 は急速凝固 $\text{Al}_{100-x}\text{Mn}_x$ ($x=6, 7, 10$ at%) 合金の X 線回折図形である。 $x=6$ at% では過飽和固溶体 Al 相の回折ピークのみであるが, 7 at% では Al 相の外に準結晶の回折ピークが見られるようになる。 $x=10$ at% になると, 準結晶のピーク強度は大きくなっており, Al 相中の準結晶量の増大を示している。また, Fig.1~Fig.4 は, Al-M ($\text{M}=\text{Mo}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) 2 元合金での急速凝固による拡大固

Fig.1 X-ray diffraction patterns of the rapidly solidified Al_{98}M_2 ($\text{M}=\text{Mo}, \text{V}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) alloys.

溶限が, Mo では 3.5 at%, V では 2.5 at%, Cr では 4 at%, Mn では 6 at%, Fe では 2 at% 以下, Co では 2 at% 以下, Ni では 2 at% 以下であることを示している。Fig.5 は, 急速凝固 $\text{Al}_{96}\text{Cr}_4$ 合金の TEM 明視野像(a), 電子線回折図形(b), 急速凝固 $\text{Al}_{94}\text{Cr}_6$ 合金の明視野像(c),(e), 電子線回折図形(d),(f), 急速凝固 $\text{Al}_{92}\text{Cr}_8$ 合金の明視野像(g) である。 $\text{Al}_{96}\text{Cr}_4$ 合金は約 1 μm の結

Fig.2 X-ray diffraction patterns of the rapidly solidified Al_{96}M_4 ($\text{M}=\text{Mo}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}$) alloys.

Fig.3 X-ray diffraction patterns of the rapidly solidified $\text{Al}_{100-x}\text{Cr}_x$ ($x=4, 6, 8$) alloys.

晶粒をもつAl相のみからなっている。Al₉₄Cr₆合金の電子線回折図形(d),(f)にはそれぞれ5回、3回の回折斑点が見られ、低

Fig.4 X-ray diffraction patterns of the rapidly solidified Al_{100-x}Mn_x (X=6, 7, 10) alloys.

溶質濃度域でも正20面体準結晶(以下、準結晶あるいはQ.C.と記す)が生成することを示している。この組織は、明視野像(c),(e)に示すように不均一になっている。これは過冷却度の違いにより生じたと考えられる。また、Fig.5は粒界に生成する準結晶量は粒内よりも多いことを示している。この準結晶はAl₉₅Cr₅合金のTEM組織でも観察されており、準結晶生成の最小Cr量は4at%と決定される。Al₉₂Cr₈合金ではAl相中に約120 nm 径の準結晶粒子がほぼ均一に分散している。これは、Al₉₄Cr₆合金中の準結晶粒子の約1/2であり、準結晶粒子の生成、形態および大きさが溶質元素量に大きく依存することを示している。Al-Cr 2元合金での準結晶生成の上限Cr量は16 at%¹⁾であることから、急速凝固 Al_{100-x}Cr_x合金で準結晶とAlの2相組織が生成する組成は、X=4~16 at%Crの範囲にあるといえる。これはX線回折の結果と一致している。

Fig.6は、急速凝固 Al_{100-x}M_x (V, Cr, Mn) 合金のX線回折およびTEM観察から得た組織の組成依存性である。低溶質濃度域で準結晶とAlの2相組織が生成するのは、MがCrとMnの合金系に限られる。Al-V合金においても準結晶が生成するが、高濃度域までQ.C.+Al+Al₁₁V化合物の3相組織になっている。準結晶の生成範囲は、M=Vでは5~15 at%, M=Mnでは6~23 at%, M=Crでは4~16 at%である。M=Cr系ではMn, Vに比べ

Fig.5 Transmission electron micrograph and selected-area electron diffraction pattern of rapidly solidified Al₉₆Cr₄ (a and b), Al₉₄Cr₆ (c, d, e) and Al₉₂Cr₈ (g) alloys, respectively.

て、低溶質濃度域で準結晶が生成しており、Al-Cr系合金では高Al濃度域でAl相中にナノ準結晶粒子を分散させた複相組織が作製できる可能性を示している。図中で、ほぼ単相の準結晶を示す $\text{Al}_{86}\text{V}_{14}$ 、 $\text{Al}_{77.5}\text{Mn}_{22.5}$ および $\text{Al}_{84.6}\text{Cr}_{15.4}$ 合金の硬さは、それぞれ735, 1010, 710であり、共に極めて大きい。また $\text{Al}_{86}\text{V}_{14}$ 、 $\text{Al}_{85.5}\text{Cr}_{14.5}$ 、 $\text{Al}_{85.7}\text{Mn}_{14.3}$ ⁹⁾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、 $\text{Al}_{86}\text{V}_{14}$ 合金で最も小さい。これは、 $\text{Al}_{86}\text{V}_{14}$ 合金では $\text{Al}_{85.5}\text{Cr}_{14.5}$ および $\text{Al}_{85.7}\text{Mn}_{14.3}$ 合金に比べて、急速凝固時の準結晶粒の成長がより大きく抑制されたを示している。

3.2 急速凝固 Al-Cr-Ce および Al-Cr-M 系 3 元合金

準結晶生成系であるAl-Mn 2元合金に、AlとMnに対して原子半径が大きく異なる希土類元素(Ce)を添加した $\text{Al}_{92}\text{Mn}_6\text{Ce}_2$ 合金の急速凝固組織は、準結晶とAlの2相となり、1320 MPaの高い引張破断強度を示す⁹⁾。このような高強度をもつ準結晶とAlの2相組織がMn以外にCrにおいても生成する一般的現象であるか否かを明らかにすることは、準結晶を利用した高強度材を作製する上で重要である。

急速凝固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-Cr-Ce系3元合金を作製した。Fig.7は急速凝固Al-Cr-Ce合金の生成相、曲げ延性および引張破断強度(σ_f)の組成依存性である。溶質元素(Cr+Ce)量の増加と共に、組織は、Al→Q.C.+Al→非晶質(Am.)+Q.C.→Am.の順に変化している。準結晶生成の最小Cr量がCeの添加により大きく減少しており、Ceの添加が準結晶生成域の低溶質濃度側への拡大に有効であるといえる。Q.C.+Alの複相組織をもつ $\text{Al}_{94}\text{Cr}_5\text{Ce}_1$ 合金の σ_f の最高値は650 MPaであり、この値は $\text{Al}_{92}\text{Mn}_6\text{Ce}_2$ 合金の約1/2である。 $\text{Al}_{94}\text{Cr}_5\text{Ce}_1$ 合金のTEM明視野像で見られるAl中の準結晶分散粒子は約200 nm径のほぼ球形であり、粒子表面間距離は約50 nmである。これらの準結晶粒子径および粒子表面間距離は、 $\text{Al}_{92}\text{Mn}_6\text{Ce}_2$ 合金に比べて

約4倍も大きくなっており、 $\text{Al}_{94}\text{Cr}_5\text{Ce}_1$ 合金の σ_f が小さな値を示す原因と考えられる。準結晶粒子分散Al合金の高強度化が、準結晶粒子の大きさとその表面間距離に大きく依存することを示している。

急速凝固 $\text{Al}_{95}\text{Cr}_3\text{M}_2$ (M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu)合金では、全てのM元素で準結晶が生成し、Alとの2相組織を示している。 $\text{Al}_{97}\text{Cr}_3$ 合金ではAl単相組織になることから、M元素の添加により準結晶の生成は促進されている。しかし、2相合金の σ_f の最高値はM=Crでの270 MPaであり、M=Co>Ni>Fe>Cu>Mnの順に小さくなり、本合金系では低溶質濃度域で高強度を示す準結晶とAlの2相組織合金を作製することは困難である。

3.3 急速凝固 Al-Cr-Ce-M および Al-Cr-Mm-Co 系 4 元合金

$\text{Al}_{95}\text{Cr}_3\text{M}_2$ (M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu)中のM元素をCeで1at%置換した急速凝固 $\text{Al}_{95}\text{Cr}_3\text{Ce}_1\text{M}_1$ (M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu)合金は、全ての合金で準結晶とAlの2相組織になる。Fig.8はそれら合金の引張破断強度(σ_f)およびビッカース硬さ(H_V)を示している。 σ_f と H_V はそれぞれM=Mn<Cu<Fe<Ni<Co, M=Mn<Cu≤Fe<Ni<Coの順に増大し、最高値はそれぞれ1080 MPa, 410である。最高値を示した合金は、約50 nmの準結晶粒子がAl中に約60%の体積率で均一分散した2相組織になっている。このような高強度をもつナノ準結晶粒子分散Al合金は、準結晶生成系であるAl-Cr合金に原子寸法の大きい元素と遷移金属を同時に添加した多元系で達成されたといえる。この知見に基づいて、実用的な観点からCeよりも約1桁も安価なミッシュメタル(Mm)を用いて、ナノ準結晶粒子分散Al-Cr-Mm-Co系4元合金を作製し、機械的性質を調べた。Fig.9は急速凝固 $\text{Al}_{99-x-y}\text{Cr}_x\text{Mm}_y\text{Co}_y$ 合金の σ_f である。 σ_f は、(Cr+Co)量が4.5 at%以上で1000 MPaを上回り、5.5 at%で約1190 MPaの最高値を示す。 $\text{Al}_{93.5}\text{Cr}_3\text{Mm}_1\text{Co}_{2.5}$ 合金の組織は約50 nmの準結晶粒子がAl中に約70%の体積率で均一分散している。CeをMmで置換しても高強度ナノ準結晶分散Al合金が得られたことは、ナ

Fig. 6 Phase composition of as-rapidly solidified Al-V, Al-Cr and Al-Mn alloys.

Fig. 7 Phase composition, ductility and tensile fracture strength (σ_f) for as-rapidly solidified Al-Cr-Ce alloys.

ノ準結晶粒子分散 Al 合金の実用化を図る上で重要である。

3.4 急速凝固 Al-V 系合金

上述したように、Al-V 系 2 元合金の結晶粒径は Al-Cr および Al-Mn 系 2 元合金に比べて、小さくなっている。これは、Al

Fig. 8 Tensile fracture strength (σ_f) and Vickers hardness number (H_v) of as-rapidly solidified $Al_{95}Cr_3Ce_1M_1$ (M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu) alloys.

Fig. 9 Compositional dependence of tensile fracture strength (σ_f) for as-rapidly solidified $Al_{99-x-y}Cr_xMm_1Co_Y$ alloys.

中の V の拡散係数が Cr, Mn 比べて小さい¹⁰⁾ ことに基づいてい
ると考えられる。従って、Al-V 系合金では過冷却液体中にある
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 合金が得られた可能性を示している。
Fig.10 は急速凝固 $Al_{94}V_4M_2$ (M=Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ni) 合金の
X 線回折図形である。比較のために準結晶と Al の 2 相組織をも
つ $Al_{90}Mn_{10}$ 合金の X 線回折図形も併せて示している。M=
Mo, Fe, Co, Ni において、 2θ が約 41° の付近に非晶質 (Am.) 相
の生成を示すブロードな回折線が見られる。Al-V 系 2 元合金
では Am. 相は得られず、Mo, Fe, Co および Ni 元素の添加によ
り、Am. 相の生成が促進されている。M=Fe, Co では Am.+Al,
M=Cr, Mn では Q.C.+Al+ $Al_{11}V$ 化合物、M=Mo, Ni では Am.+
Q.C.+Al+ $Al_{11}V$ 化合物の複相組織を示している。 $Al_{94}V_4M_2$ 合金
の引張破断強度はそれぞれ $M=Cr < Mn < Mo < Ni < Co < Fe$ の順に大
きくなり、最高値は 1390 MPa である。この高強度を示した
 $Al_{94}V_4Fe_2$ 合金は、約 13 nm の準結晶粒子が Al 中に約 50% の体
積率で均一分散した 2 相組織になっている。

Fig.10 X-ray diffraction patterns of as-rapidly solidified $Al_{94}V_4M_2$ (M=Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ni) alloys. The pattern of a rapidly solidified $Al_{90}Mn_{10}$ alloy is also shown for comparison.

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. Fig.11 は急速凝固した Al-Ti-Fe 合金の生成相の組成依存性である. 溶質元素量 (Ti+Fe) が 6 at% から 11 at% の範囲で非晶質と Al の 2 相組織が得られている. 引張破断強度 (σ_t) の最高値は $\text{Al}_{93}\text{Ti}_4\text{Fe}_3$ 合金の 1320 MPa であり, 約 12 nm の準結晶粒子が Al 中に約 30% の体積率で均一分散した 2 相組織になっている. 高強度ナノ非晶質粒子分散 Al 合金の作製には, 溶質元素の拡散係数が重要であることを示している. 準結晶と Al の 2 相組織は $\text{Al}_{93}\text{Ti}_4\text{V}_3$, $\text{Al}_{93}\text{Ti}_5\text{Co}_2$, $\text{Al}_{92}\text{Ti}_4\text{Ni}_4$ でも得られ, これらの σ_t はそれぞれ 1080 MPa, 1120 MPa, 1180 MPa であり, $\text{Al}_{93}\text{Ti}_4\text{Fe}_3$ 合金と同様に高強度特性を示すことが明らかになった.

3.5 強化機構

一般に, 降伏強度 (σ_y) と結晶粒径 (d) との関係は,

$$\sigma_y = \sigma_0 + k d^{-1/2}$$

$$\sigma_y \propto d^{-1/2}$$

なる経験式に良く適合する. ここで, σ_0 と k は結晶粒径には無関係な応力および定数である. この関係式はホール・ペッチの関係^{11,12)}と呼ばれ, 現在までに多くの金属および合金で成り立つことが示され, これに対する多くの理論が提案されている. この関係式は, 多くの析出粒子分散合金の降伏強度と分散粒子径 (d_s) の関係に対しても適用されている. d_s は TEM 明視野像内に見られる約 50 個の析出粒子の直径を測定し, 平均化したものである. Fig.12 は準結晶および非晶質ナノ粒子分散 Al 合金の 0.2% 耐力 ($\sigma_{0.2}$) と析出粒子径 ($d_s^{-1/2}$) との関係である. 図中には, 粉末冶金法で作製した $\text{Al}_{94}\text{V}_4\text{Fe}_2$ ^{13,14)}, $\text{Al}_{92}\text{Fe}_8\text{Cr}_2\text{Ti}_2$ ¹⁵⁾ および $\text{Al}_{92}\text{Fe}_3\text{Cr}_3\text{Ti}_2$ ¹⁶⁾ 合金 P/M 材の結果も示している. また破線は析出粒子の平均直径 (d_s) が 25 nm 以上のデータに基づいて最小自乗法により近似したものである. d_s が 25 nm ($d_s^{-1/2} = 0.2 \text{ nm}^{-1/2}$) まではデータが直線上にあり, 上式に示されるホール・ペッチの関係 (H-P 関係) に従っている.

Fig.11 Phase composition of as-rapidly solidified Al-Ti-Fe alloys.

この時, k は $6550 \text{ MPa} \cdot \text{nm}^{-1/2}$ ($=208 \text{ MPa} \cdot \mu\text{m}^{-1/2}$), σ_0 は 36 MPa である. k の値は, 超々ジュラルミン¹⁷⁾(7075-T6 合金) の $120 \text{ MPa} \cdot \mu\text{m}^{-1/2}$ より大きく, Al-Cu 合金¹⁸⁾ および過時効状態の 7091 合金¹⁹⁾ の $220 \text{ MPa} \cdot \mu\text{m}^{-1/2}$ と同程度であった. しかし, d_s が 25 nm 以下になると 0.2% 耐力は直線からずれて僅かに低下する傾向になる. このような現象は逆ホール・ペッチの関係 (逆 H-P 関係) と呼ばれ, 硬さ-粒子径間で成立することが知られている²⁰⁻²³⁾ が, 降伏強度-粒子径間においても成立することが明らかになった.

4 まとめ

非周期構造を利用して高強度をもつナノ粒子分散 Al 合金を作製するために, 急速凝固 Al-M (M=Mo, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni), Al-Cr-Ce, Al-Cr-M, Al-Cr-Ce-M, Al-Cr-Mm-Co, Al-V-M, Al-Ti-Fe 合金の組織, 機械的性質および強化機構などを調べ, 以下の結果を得た.

- (1) Al-M (M=Mo, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) 合金において, M=V, Cr, Mn の 3 つの合金で正 20 面体準結晶 (以下, 準結晶あるいは Q.C. と記す) が生成する. 準結晶の生成範囲は, M=V では 5~15 at%, M=Mn では 6~23 at%, M=Cr では 4~16 at% である. ほぼ単相の準結晶を示す $\text{Al}_{86}\text{V}_{14}$, $\text{Al}_{77.5}\text{Mn}_{22.5}$ および $\text{Al}_{84.6}\text{Cr}_{15.4}$ 合金の硬さは, それぞれ 735, 1010, 710 であり, 共に極めて大きい. また $\text{Al}_{86}\text{V}_{14}$, $\text{Al}_{85.5}\text{Cr}_{14.5}$, $\text{Al}_{85.7}\text{Mn}_{14.3}$ ⁹⁾ 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 である.
- (2) Al-Cr-Ce 系 3 元合金では, 溶質元素 (Cr+Ce) 量が 2 at% から Q.C. が生成し始め, 6 at% ($\text{Al}_{94}\text{Cr}_5\text{Ce}_1$) では Al 中に約 200 nm 径の準結晶粒子が分散した組織になり, 650 MPa の引張破断強度を示す. また $\text{Al}_{95}\text{Cr}_3\text{M}_2$ (M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu) 合金は準結晶と Al の 2 相組織を示し, σ_t は M=Co>Ni>Fe>Cu>Mn の順で小さくなる.
- (3) $\text{Al}_{95}\text{Cr}_3\text{Ce}_1\text{Co}_1$ 合金は 1080 MPa の引張破断強度を示し, 約

Fig.12 Variation in 0.2% proof stress ($\sigma_{0.2}$) with $d_s^{-1/2}$ for Al-M (M=Cr, V, Ti) base alloys containing aperiodic nanoparticles.

50 nm の準結晶粒子が Al 中に約 60% の体積率で均一分散した 2 相組織である。Ce を安価なミシュメタル (Mm) に置換した $\text{Al}_{93.5}\text{Cr}_3\text{Mm}_1\text{Co}_{2.5}$ 合金の引張破断強度は、約 1190 MPa に増大した。その組織は約 50 nm の準結晶粒子が Al 中に約 70% の体積率で均一分散している。

- (4) $\text{Al}_9\text{V}_4\text{M}_2$ 合金は 1390 MPa の σ_f を示し、約 13 nm の準結晶粒子が Al 中に約 50% の体積率で均一分散した 2 相組織である。また $\text{Al}_{93}\text{Ti}_4\text{Fe}_3$ 合金の σ_f は、1320 MPa であり、約 12 nm の準結晶粒子が Al 中に約 30% の体積率で均一分散した組織である。
- (5) 準結晶および非晶質のナノ粒子分散 Al 合金の降伏強度 - 粒子径間は、25 nm 径以上の粒子まではホール・ペッチの関係が成立するが、これ以下では逆ホール・ペッチの関係になることが明らかになった。

謝 辞

本研究の遂行に当たり、透過電子顕微鏡観察および X 線回折に御協力を頂いた東北大学金属材料研究所伊藤 俊、村上義弘の各技官に感謝致します。さらに、本研究の一部は (財) 軽金属奨学会の研究助成金で行われたことを記し、謝意を表します。

文 献

- 1) A.Inoue, H.M.Kimura and T.Masumoto: "Formation, Thermal Stability and Electrical Resistivity of Quasicrystalline Phase in Rapidly...", J. Mater. Sci., 22(1987)1758-1768.
- 2) A.P.Tsai, H.Suenaga, M.Ohmori, Y.Yokoyama, A.Inoue and T.Masumoto: "Temperature Dependence of Hardness and Expansion...", Jpn. J. Appl. Phys., 31(1992)2530-2531.
- 3) Y.Yokoyama, A.Inoue and T.Masumoto: "Mechanical Properties, Fracture Mode and Deformation Behavior of $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Mn}_{10}$...", Mater. Trans., JIM., 34(1993)135-145.
- 4) S.Takeuchi, H.Iwanaga and T.Shibuya: "Hardness of Quasicrystals", Jpn. J. Appl. Phys., 30(1991)561-562.
- 5) 竹内伸: "準結晶の機械的性質", 鉄と鋼, 78(1992)1517-1522.
- 6) 新宮秀夫, 小林絃二郎: "軽金属の急冷凝固に関する最近の研究", 軽金属, 31(1981)491-496.
- 7) Elser: "Indexing problems in quasicrystal diffraction", Phys. Rev. B, 32(1985)4892-4898.
- 8) T.Masumoto, A.Inoue, M.Oguchi, K.Fukamichi, K.Hiraga and M.Hirabayashi: "Structural, Thermal and Electrical properties of Al-Mn...", Trans. Jpn. Inst. Met., 27(1986)81-86.
- 9) A.Inoue, M.Watanabe, H.M.Kimura, F.Takahashi, A.Nagata and T.Masumoto: "High Mechanical Strength of Quasicrystalline Phase...", Mater. Trans., JIM, 33(1992)723-729.
- 10) M.E.Fine: "Dispersion Strength Aluminum Alloys", ed. Y.W.Kim and W.M.Griffith, Warrendale, PA: TMS, (1988)103.
- 11) E.O.Hall: "The Deformation and Ageing of Mild Steel: III Discussion of Results", Proc. Phys. Soc., London, B64(1951) 747-753.
- 12) N.J.Petch: "The Cleavage Strength of Polycrystals", J. Iron Steel Inst., 174(1953)25-28.
- 13) 木村久道, 井上明久, 笹森賢一郎, 河村能人: "準結晶を含むガス噴霧 Al-7.8%V-4%Fe 合金粉末の押出成形と耐熱強度", 軽金属, 47(1997)487-492.
- 14) 木村久道, 井上明久, 河村能人: "準結晶を含むガス噴霧 Al-7.8%V-4%Fe 合金 P/M 材の組織と耐摩耗性", 軽金属, 48(1998)127-131.
- 15) 木村久道, 井上明久, 笹森賢一郎, 大野木輝明, 喜多和彦: "準結晶を含む $\text{Al}_{96-x}\text{Fe}_x\text{Cr}_2\text{Ti}_2$ 合金 P/M 材の組織と耐熱強度", 日本金属学会春期大会講演概要, (1999)259.
- 16) 木村久道, 井上明久, 笹森賢一郎, 加藤晃, 大野木輝明, 喜多和彦: "準結晶粒子分散 Al-Fe-M-Ti (M=V, Cr, Mn) 合金 P/M 材の組織と耐熱強度", 粉体および粉末冶金, 46(1999) 投稿中.
- 17) R.F.Decker: "Alloy Design, Using Second Phases", Met. Trans., 4(1973)2495-2518.
- 18) J.A.Wert: "Strength of Metal Alloys", ed. by R.C.Gifkins, Pergamon Press, Oxford, (1980)339.
- 19) Y.W.Kim and W.M.Griffith: "PM Aerospace Materials", Shrewsbury, NK, MPR, (1984)1.
- 20) R.S.Averback and H.J.Hofler: "Microcomposites and Nanophase Materials", ed. by D.C.V.Aken, G.S.Was and A.K.Ghosh, TMS, (1991)27.
- 21) K.Lu, W.D.Wei and J.T.Wang: "Microhardness and Fracture Properties of Nanocrystalline Ni-P alloy", Scripta METALLURGICA et MATERIALIA, 24(1990)2319-2323.
- 22) A.H.Chokshi, A.Rosen, J.Karch and H.Gleiter: "On the Validity of the Hall-Petch Relationship in Nanocrystalline Materials", Scripta METALLURGICA, 23(1989)1679-1684.
- 23) T.Yamasaki, P.Schlobmacher, K.Ehrlich and Y.Ogino: "Formation of Amorphous Electrodeposited Ni-W Alloys and Their Nanocrystallization", NanoStru. Mater., 10(1998)375-388.