

氏 名	う え に し け い す け 上 西 啓 介
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学位記番号	論 工 博 第 2623 号
学位授与の日付	平 成 4 年 9 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	Formation of Non-equilibrium Phases in the Alloy Systems with Positive Heat of Mixing by Mechanical Alloying (正の混合熱を持つ合金系でのメカニカルアロイングによる非平衡相の形成)
論文調査委員	(主 査) 教 授 新 宮 秀 夫 教 授 山 口 正 治 教 授 牧 正 志

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、メカニカルアロイングによる非平衡相の形成について論じている。

すなわち、平衡状態では互いに固溶し合わない合金系で、新しい非平衡相形成プロセスであるメカニカルアロイング (MA) 法により非平衡相形成し、その組織、熱的安定性などを研究した結果がまとめられており、7章より構成されている。

第1章は緒論であり、MAによる非平衡相の形成に関する研究の最近の傾向を調査し、その問題点および本研究の必要性、目的について述べている。

第2章は、固体状態では互いほとんど混ざり合わない Ag-Cu 系の非平衡相の結晶構造、組織および熱的安定性について述べている。すなわち、MAにより各元素は均一微細に混合されるだけでなく、全率固溶することを X線回析による格子定数測定により示し、その組織は急速凝固など他の方法により得られる過飽和固溶体と比べて小さい十数ナノメートルという超微細組織を呈することが確認された。さらにその熱安定性を調べた結果、430K程度で電気抵抗の低下をとめない固溶体は純 Ag, Cu に分解するが、その分解が起こるまで超微細組織は安定であり、また過飽和固溶体分解の初期過程に析出する Ag, Cu はともに数ナノメートルという更に微細な組織を呈していることを明らかにした。

第3章では、Ag-Cu系より更に2相分離傾向が強い Fe-Cu系において MAによる非平衡相形成能を調べた実験結果を述べている。すなわち、他の方法では完全には固溶しない体心立法晶と面心立法晶との2相共存状態が広い組成が存在するが、MAでは0~30at% Cu濃度では体心立法晶単相、40at% Cu濃度以上では面心立法晶単相を形成し、両相が共存する組成範囲がきわめて狭いことを X線回析、メスbauer分光測定、磁化測定により明らかにし、非平衡相を形成する手段として MAが有効であることを述べている。

第4章では、2000Kの液体状態でも互いに混合せず、MAによってもほとんど溶け合わない Fe-Ag系に Cu を添加することにより、両元素を固溶することを目的として、3元系 Fe-Ag-Cu 合金について MAを行った実験結果を述べている。すなわち MAにより広い組成範囲で均一な過飽和固溶体が形成した。

特に Cu の存在により Fe と Ag も固溶し、その結果固溶体の格子定数は Fe-Cu 合金の固溶体のそれより大きくなり、鉄一原子あたりの磁気モーメントも  $2.4 \mu_B$  という純鉄のそれよりも大きくなることを見出した。また等量組成範囲において気相急冷法で得られる非晶質に似たナノメータオーダーの超微細組織を持つ固溶体の形成も確認された。

第 5 章では、MA というプロセスを明らかにするために、MA を行う方法として上記の章で用いたボールミル法の代わりに、よりプロセスを単純化した繰り返し圧延法を用いることによる MA の効果について比較検討を行った結果を述べている。すなわち、繰り返し圧延により各元素粉末はボールミルの場合と同様に均一微細化し、非平衡相を形成することを見出し、MA とはニーディング（圧延とたたみこみ）の繰り返しにより均一微細化および合金化するプロセスであると論じている。

第 6 章では、相互に固溶し合うための駆動力のない正の混合熱を持つ合金系での MA による非平衡相の形成について、熱力学的な考察を試みている。すなわちニーディングの繰り返しによる微細化にともない系には界面エネルギーが蓄積され、系全体のエネルギーは液体状態に近づくために、正の混合熱を持つ合金系でも非平衡相が形成されうること示し、非平衡相の形成に及ぼす結晶粒の微細化の重要性を論じている。

第 7 章は結論である。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、Ag-Cu、Fe-Cu 合金などの相互に混ざり合わない正の混合熱を持つ合金系について、メカニカルアロイング (MA) 法を用いて合金化を試み、その非平衡相形成範囲、結晶構造、組織、熱安定性および磁性についての研究をまとめたものである。得られた主な成果は次の通りである。

1. 従来 MA による非平衡相の形成は、負の混合熱を持つ合金系に限られると考えられてきた。しかし、正の混合熱を持つ二元系 Ag-Cu、Fe-Cu 合金および三元系 Fe-Ag-Cu 合金においても MA により各元素が微細に混合されることにより、系全体が高いエネルギー状態となり非平衡相である過飽和固溶体の形成されることを明らかにした。

2. MA によって形成した過飽和固溶体は、その結晶粒径が十数ナノメータという超微細構造を呈し、その超微細構造は熱的には固溶体の平衡相への分解が起こるまで安定であることを見出した。また、その分解初期に析出する結晶はナノメータオーダーの更に微細な組織を示すことを見出した。

3. 繰り返し圧延法による MA を試み、その結果ボールミル法を用いた場合と同様な合金化過程を示すことを見出し、MA のプロセス原理はニーディング（圧延とたたみこみ）の繰り返しにより微細化、合金化にあることを示した。

4. MA によって結晶粒が極端に微細化することにより、系全体に界面エネルギーが蓄積され、それが非平衡相形成のための駆動力を与え得ることを Miedema のモデル、すなわち元素の化学的な相互作用エンタルピーに基づく計算を用いて示し、非平衡相形成に及ぼす結晶粒超微細化の重要性を示した。

以上要するに、本論文は正の混合熱を持つ非固溶 2 元系合金においてメカニカルアロイングにより非平衡相が形成することを示し、それらの組織や熱安定性等を明らかにしたものであり、学術上、実際上寄与

するところが少なくない。よって本論文は京都大学博士（工学）の学位論文として価値あるものと認めた。

なお、平成4年6月22日、論文内容とそれに関連した事項につき試問を行った結果合格と認めた。