

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成30年6月19日現在

機関番号：24403

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14441

研究課題名(和文)素形材プロセスを経ない高強度・高延性電解析出バルクナノ結晶Al合金の創製

研究課題名(英文) Fabrication of electrodeposited bulk nanocrystalline Al alloys with high strength and ductility without working and heat treatment process

研究代表者

瀧川 順庸 (Takigawa, Yorinobu)

大阪府立大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：70382231

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：ジメチルスルホン浴を用いた電解析出法による、高強度・高延性バルクナノ結晶アルミニウム合金の作製を目的として行った。最初に、脆化元素である硫黄・塩素の除去プロセスを構築した。次に、第一原理計算により、結晶粒微細化および固溶強化元素としてCu、Fe、Mn、Zrを選択した。この中で、Cu、Mn、Zr添加合金においてバルク体が作製可能であった。引張試験の結果、Al-Zr合金は156 MPaの引張強度、20%の延性を示した。この降伏強度と伸びは、非熱処理型商用Al合金の強度-延性バランスにおける最高値と同等であり、商用Al合金と同等の強度・延性バランスに優れた電析Al合金の作製に成功した。

研究成果の概要(英文)：Fabrication of electrodeposited bulk nanocrystalline Al alloys with high strength and ductility from a dimethylsulfone bath was conducted. At first, we developed fabrication process decreasing sulfur and chlorine contents which are the embrittle elements in Al. Next, we chose Cu, Fe, Mn and Zr for grain refinement and solid solution strengthening of Al from first principles calculations. We successfully fabricated bulk Al-Cu, Al-Mn and Al-Zr alloys. As the results of tensile tests, an Al-Zr alloy exhibited tensile strength of 156 MPa and tensile ductility of 20%, which is comparable to the balance of strength and ductility in commercial non-heat-treatable aluminum alloys.

研究分野：材料プロセス

キーワード：電解析出法 アルミニウム合金 延性 脆化元素低減 ナノ結晶材料 固溶強化

1. 研究開始当初の背景

アルミニウムの新たな作製プロセスとして電解析出(めっき)法が注目されている。これは、アルミニウムの精錬において、酸化アルミニウムをアルミニウムに還元する際に大量の電力消費を必要とするのに対し、水酸化アルミニウムから電解析出法によりアルミニウムを作製することができれば、コスト、エネルギー消費量ともに大幅に低下するからである。現在、水酸化アルミニウムから安価に塩化アルミニウムを製造するプロセス、塩化アルミニウム系イオン液体を用いた電解析出プロセスが研究されている(NEDO革新的新構造材料等研究開発)。

塩化アルミニウムを用いた電解析出法として、イオン液体の1/20程度と比較的安価なジメチルスルホン浴を用いたプロセスが知られている。提案者のグループでは、ジメチルスルホン浴を用いた電解析出プロセスにより、結晶粒径40 nmの高硬度バルクナノ結晶アルミニウムの作製に成功している[1]。この材料は脆化元素である硫黄、塩素を大量に含んでいるため非常に脆いが、脆化元素除去プロセスを開発し、低強度ながら30%の伸びを示す電解析出アルミニウムの開発にも成功している[2]。電解析出法により作製されたアルミニウムにおいて、引張試験可能な健全なバルク体を得られたという結果は世界初であり、現在世界で唯一の結果である。さらに、ごく最近、添加剤による、より簡便な脆化元素除去プロセスの開発にも成功した。脆化元素濃度を低減したまま、合金化により高強度・高延性材料を作製することができれば、単なる製錬プロセスではなく、素形材プロセスを経ない構造用アルミニウム合金の製造プロセスとして期待できる。

2. 研究の目的

ジメチルスルホン浴を用いた電解析出法による、高強度・高延性バルクナノ結晶アルミニウム合金の作製を目的とする。具体的には、脆化元素である硫黄、塩素除去プロセスと、Mnなどの大きなミスフィットひずみを有する元素を過飽和に固溶させた過飽和固溶体合金作製プロセスを同時に実現する新たなプロセスを構築し、脆化元素フリーの材料創製による延性発現と、固溶強化、結晶粒微細化強化による高強度化を両立した、現在の商用アルミニウム合金の強度と伸びのトレードオフを超える、引張強度700 MPa、伸び10%を示す材料の創製を目指す。

3. 研究の方法

(1) 元素添加による脆化元素濃度低減

DMSO₂ : AlCl₃ = 10:3 のモル比で混合しジメチルスルホン浴を作製した。DMSO₂ 10 mol に対し、0.005 mol、0.001 mol、0.0002 mol と S・Cl 低減元素添加濃度を変化させた電析浴を作製した。それらの浴を用いて連続して電析を行うことにより、合金元素濃度の異なる

試料を作製した。EPMA-WDS による試料の組成分析を行った。本研究では、S・Cl 量が増大し塑性変形能を示さなくなる1つ前の試料中の S・Cl 低減元素濃度を、その元素の添加下限値と定めた。バルク化に最適な合金組成において、浴温度 110、電流密度 30 mA/cm² にてバルク体を作製し、引張試験を行った。放電加工により引張試験片(10.0 × 4.0 × 0.4 mm³)を作製し、Cu 基板を研磨により取り除き、電析 Al 合金のみの引張試験片を得た。室温、ひずみ速度 1 × 10⁻³ s⁻¹ で引張試験を行った。

(2) 高強度・高延性化のための元素選択

DMSO₂ : AlCl₃ = 10:3 のモル比で混合しジメチルスルホン浴を作製した。合金元素供給源として、無水塩化ジルコニウム(ZrCl₄)、無水塩化マンガン(MnCl₂)、無水塩化鉄(FeCl₂)、無水塩化銅(CuCl₂)を添加し、電析浴を作製した。電流密度 30 mA/cm²、浴温度 110 の条件で電析バルク Al 合金の作製を行った。作製した電析物に対し、SEM-EDS による組成分析を行った。結晶構造は XRD により同定し、得られた回折ピークの広がりからシェラーの式を用いて結晶粒径を概算した。シェラーの式より結晶粒径を算出可能な試料に関しては、SEM-EBSD を用いて平均結晶粒径を算出した。放電加工により引張試験片を作製し、Cu 基板を研磨により除去した後、室温、ひずみ速度 1 × 10⁻³ s⁻¹ で引張試験を行った。

4. 研究成果

(1) 元素添加による脆化元素濃度低減

電析浴組成のうち、脆化元素濃度低減元素を最小量である 0.0002 mol 含む電析浴を作製し、引張試験を行った。結果を Fig. 1 に示す。作製した合金は 33%の伸びと 77 MPa の引張強度を示した。これは、過去に報告した脆化元素除去プロセスにより作製した純 Al[2]と同等の値であった。これにより、脆化元素濃度低減元素の添加による合金化により、33%の高延性を示す低 S・Cl 量電析バルク Al 合金の作製に成功した。

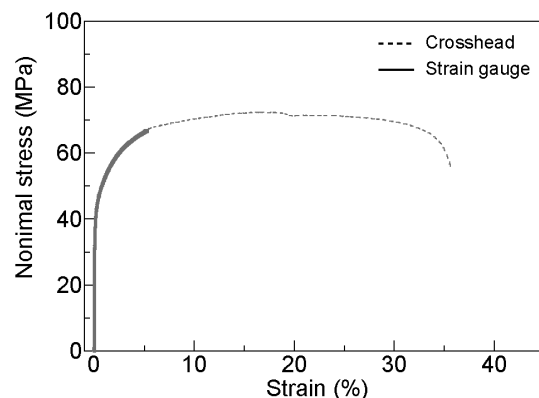


Fig.1 Tensile nominal stress–strain curve of an electrodeposited bulk Al alloy

(2)高強度・高延性化のための元素選択

高強度電析 Al 合金の作製のために、Al の強度向上に有効な元素、Al の延性の維持・向上に有効な元素、といった2つの観点から合金元素の選定を行い、電析 Al 合金の作製と評価を行った。

金属材料の強化法の一つに、固溶強化が挙げられる。ミスフィットひずみが大きな元素ほど、大きな固溶強化の効果を示す。過去に本研究室では Al 基固溶体合金において、ミスフィットひずみの大きな合金元素ほど、高い結晶粒微細化効果を示すことを明らかにしている。したがって、Al に対するミスフィットひずみの大きな元素を合金元素として用いることで、結晶粒微細化強化・固溶強化による強度の向上が期待できる。

また、元素による延性への寄与を考える指標として、粒界脆化強化パラメータの値を用いる[3]。粒界脆化強化パラメータの値が負に大きな元素は、粒界強化元素であるため、粒界割れによる破断を抑制し、延性の維持・向上が期待できる。

以上の2点を満たし、かつ、ジメチルスルホン浴で作製可能な合金元素の候補として Fe、Mn、Zr が挙げられる。Table 1 に各値を示す。

Table 1 The embrittlement potency and misfit strain values of Fe, Mn and Zr in Al

	Embrittlement potency (eV/atom)	Misfit strain ε (%)
Fe	-0.18	4.5
Mn	-0.57	4.2
Zr	-1.33	1.2

これらの3元素と、以前の研究により結晶粒微細化が観察された Cu を用い、予備実験として薄膜試料の作製を行った。作製した合金は、Al-0.20at.%Cu、Al-0.73at.%Fe、Al-1.53at.%Mn、Al-0.72at.%Zr であった。全ての合金において、S 量 Cl 量共に 0.1 at.%以下を示した。

Fig.2 に XRD 測定結果を示す。全ての合金の XRD パターンにおいて、Al の fcc ピークのみが見られ、析出物に起因するピークは見られなかった。

Fig.3 に Al-Cu 合金および Al-Zr 合金の EBSD 像を示す。得られた結晶粒径はそれぞれ 0.9 μm、2.5 μm であった。一方、Al-Fe 合金および Al-Mn 合金においては、EBSD 法においては結晶粒径測定が困難であった。そこで、XRD ピークよりシェラーの式を用いて結晶粒径を算出した。求められた結晶粒径は 62nm と 46 nm であった。全ての合金の結晶粒径は S・Cl 量が低減された電析 Al 以下に微細化した。

Fig.4 に作製した4合金の表面写真を示す。Al-Zr 合金は非常に平滑な表面を示した。

Al-Cu 合金も比較的平滑な表面を示している。一方、Al-Mn 合金には表面荒れが観察された。また、Al-Fe 合金においては顕著な表面荒れが観察された。

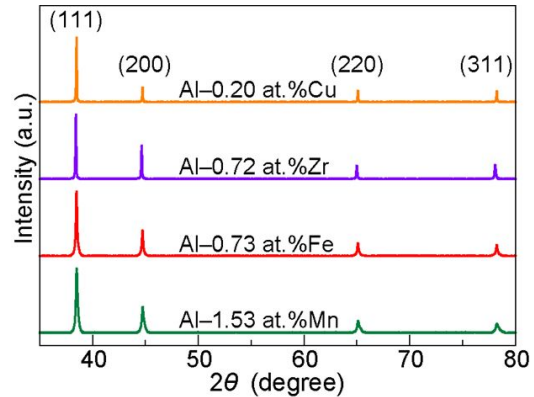


Fig.2 XRD patterns for 4 samples

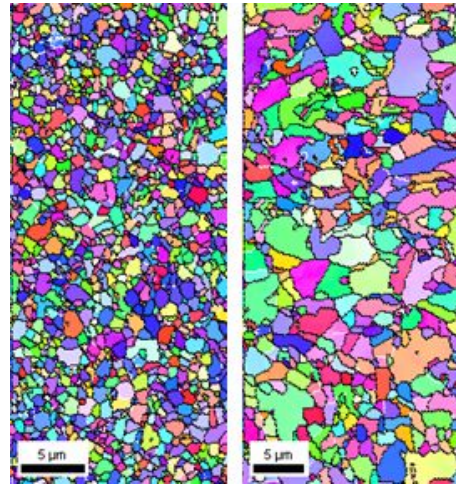


Fig.3 EBSD images of Al-Cu(left) and Al-Zr(right) alloys.

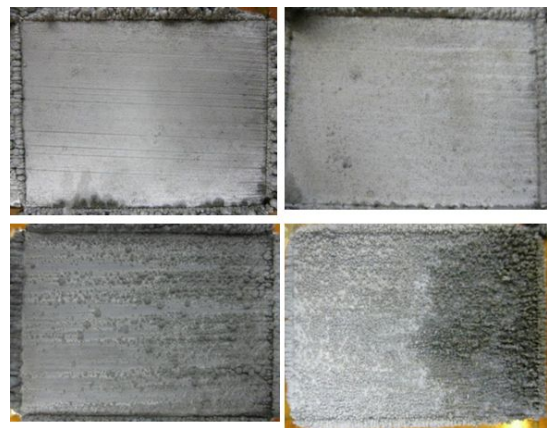


Fig.4 Surface morphology of electrodeposited Al-Zr(upper-left), Al-Cu(upper-right), Al-Mn(lower-left) and Al-Fe(lower-right) alloys.

比較的表面形態が良好で、バルク試料を作製可能な合金は Al-Cu 合金、Al-Mn 合金、Al-Zr 合金であった。そこで、本研究では、延性の維持と強度の向上に有効な合金元素として Cu、Mn、Zr を選択し、電析 Al 合金を作製し、その評価を行った。

作製した電析 Al 合金の引張試験結果を Fig. 5 に示す。1.5 at.%Mn 合金のみ弾性変形領域で破断した。0.7 at.%Zr 合金においては純 Al の約 2 倍の強度と、20%の伸びを示した。

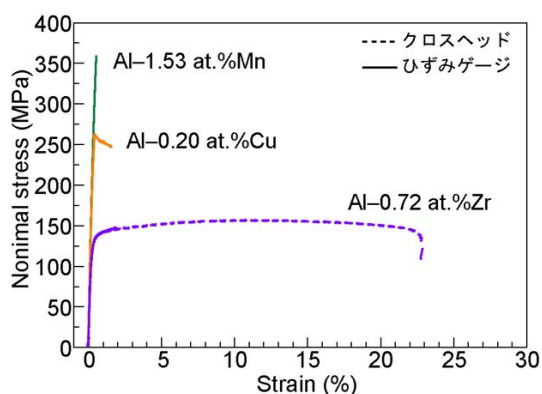


Fig.5 Tensile nominal stress–strain curves of electrodeposited bulk Al–Sn–Zr and Al–Sn–Mn alloys

Fig. 6 に、本研究で作製と評価を行った電析 Al 合金の延性と降伏強度の各値を、非熱処理系商用 Al 合金のトレードオフにプロットしたものを示す。Al-Mn 合金のうち、弾性変形領域で破断した試験片については破断の際の強度を示している。Al-0.7%Zr 合金においては良い強度と延性のバランスを示し、商用 Al 合金に匹敵する特性を示した。Al-1.4 %Zr 合金は、過去に作製されてきた電析 Al の最高強度の 2 倍を超える強度と、2%の延性を示した。強度の向上と延性の維持を期待できる元素を用いて合金化することにより、延性を有する高強度電析 Al 合金の作製に成功した。

しかしながら、目標としていた引張強度 700 MPa、伸び 10%を示す材料の創製には大きく及ばなかった。この原因について考察する。700MPa の強度を実現するためには、結晶粒径が 20nm 程度と微細であることが必要となる。今回作製した合金の結晶粒径は、最も微細な Al-Mn 合金においても 46nm であり、これが強度目標を達成しなかった一つの理由であると考えられる。結晶粒のさらなる微細化には、Mn 量の増加、あるいは Al-Fe-Mn などの結晶粒微細化効果の大きい元素を含んだ多元系合金の作製が有効であると考えられる。一方、伸びについては、表面荒れに起因する粗大な欠陥が破断の基点になったことが考えられる。Fig.7 に破面写真を示す。大きな欠陥を基点にしたような破面が観察

されている。このような破壊基点となる表面荒れを防ぐためには、表面平滑剤を用いることが効果的である。しかしながら、ジメチルスルホン浴を用いた Al 電析においては表面平滑剤に関する報告がなく、今後の探索が必要である。

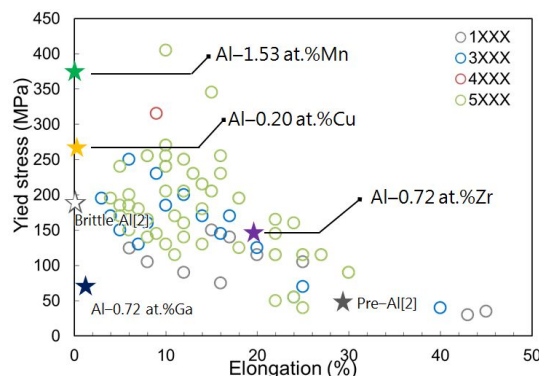


Fig.6 Relationship between yield stress and elongation of commercial Al alloys, electrodeposited Al and electrodeposited Al alloys

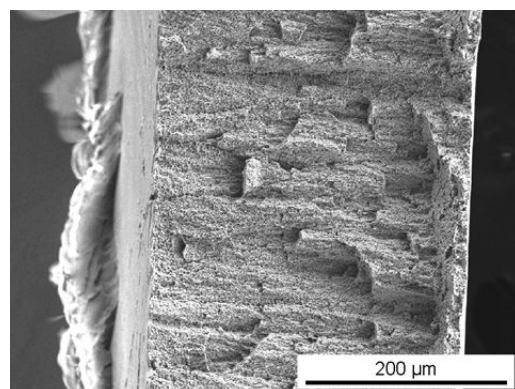


Fig.7 Surface image of a failed Al-Mn alloy.

本研究において得られた知見は、Ni 合金、Fe 合金の高強度・高延性化にも適用可能であり、これらの合金においても高強度・高延性を示す合金の開発に成功している。

参考文献

1. I. Matsui, S. Ono, Y. Takigawa, T. Uesugi and K. Higashi: Mater. Sci. Eng., A550, 363-366 (2012).
2. I. Matsui, Y. Hanaoka, S. Ono, Y. Takigawa, T. Uesugi and K. Higashi: Mater. Lett., 109, 229-232 (2013).
3. 東 健司: 軽金属 60 (2010) 411-418.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計6件)

1. H. Mori, I. Matsui, Y. Takigawa, T. Uesugi and K. Higashi: "Reduction in sulfur content of electrodeposited bulk nanocrystalline Fe-Ni alloys using manganese chloride," Mater. Lett., 175, 86-88 (2016). (査読有り)
2. I. Matsui, M. Kanetake, H. Mori, Y. Takigawa and K. Higashi: "Relationship between grain boundary relaxation strengthening and orientation in electrodeposited bulk nanocrystalline Ni alloys," Mater. Lett., 205, 211-214 (2017). (査読有り)
3. M. Kanetake, Y. Takigawa, T. Uesugi and K. Higashi: "Fabrication of Electrodeposited Permalloys with High Strength and High Ductility," Mater. Trans., 59, 598-601 (2018). (査読有り)
4. I. Matsui, T. Yamamoto, N. Omura and Y. Takigawa: "Effect of low-temperature annealing on tensile behavior of electrodeposited bulk nanocrystalline Ni-W alloys," Mater. Sci. Eng. A, 709, 241-246 (2018). (査読有り)
5. I. Matsui, N. Omura, T. Yamamoto and Y. Takigawa: "Electrodeposition with intermittent addition of trimethylamine borane to produce ductile bulk nanocrystalline Ni-B alloys," Surf. Coat. Tec., 337, 411-417 (2018). (査読有り)
6. Y. Ogura, Y. Takigawa, T. Uesugi and K. Higashi: "Fabrication of defect-free FeMn alloys by using electrodeposition," Mater. Trans., 59, 935-938 (2018). (査読有り)

〔学会発表〕(計13件)

1. Y. Takigawa, I. Matsui, T. Uesugi and K. Higashi: "Fabrication of ductile bulk nanocrystalline Ni-W and Fe-Ni alloys by electrodeposition," The 9th International Conference on Processing and Manufacturing of Advanced Materials (THERMEC 2016), (Graz, Austria, May, 2016).
2. C. Kuma, Y. Hanaoka, Y. Takigawa, T. Uesugi and K. Higashi: "Reduction of embrittlement elements by alloying in electrodeposited Al from dimethyl sulfone bath," 23rd International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (ISMANAM), (Nara, Japan, July, 2016).
3. Y. Takigawa, I. Matsui, T. Uesugi and K. Higashi: "Clarification of the factors and substantiation for high tensile ductility in electrodeposited bulk nanocrystalline alloys," 23rd International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (ISMANAM), (Nara, Japan, July, 2016).
4. 久間千早希, 瀧川順庸, 上杉徳照, 東健

司: "合金化による電析アルミニウムへの塑性変形能付与," 表面技術協会第134回講演大会 (2016年9月, 仙台).

5. 久間千早希, 瀧川順庸, 上杉徳照, 東健司: "合金化による電析アルミニウムの引張特性改善," 日本金属学会 2016年秋期講演大会 (2016年9月, 大阪).
6. 久間千早希, 瀧川順庸, 上杉徳照, 東健司: "強度と延性を両立する電析アルミニウム合金の作製," 表面技術協会 第18回関西表面技術フォーラム (2016年11月, 神戸).
7. C. Kuma, Y. Takigawa, T. Uesugi and K. Higashi: "Improvement of tensile property in electrodeposited aluminum by alloying," The 4th TKU-OPU International Symposium on Frontier Chemistry and Materials for the 21st Century (Langyang, Taiwan, November, 2016).
8. 久間千早希, 瀧川順庸, 上杉徳照, 東健司: "高純度電析アルミニウムの合金化による引張特性向上," 軽金属学会関西支部平成28年度若手研究者・院生による研究発表会 (2016年12月, 大阪).
9. 瀧川順庸, 久間千早希, 上杉徳照, 東健司: "電解析出法による強度・延性バランスに優れたアルミニウム合金の創製," 日本金属学会 2017年春期大会 (2017年3月, 東京).
10. 佐藤奏, 久間千早希, 瀧川順庸, 上杉徳照, 東健司: "電析 Al-Zr 合金の強度と延性に及ぼす Zr 量の影響," 日本金属学会 2017年秋期講演大会 (2017年9月, 札幌).
11. 佐藤奏, 瀧川順庸, 上杉徳照, 東健司: "電析アルミニウム合金の機械的特性に及ぼす強化元素の影響," 日本材料学会 若手学生研究発表会 (2017年10月, 京都).
12. Y. Takigawa, I. Matsui, T. Uesugi and K. Higashi: "Fabrication of Ductile Bulk Nanocrystalline Metals and Alloys by Electrodeposition," The 7th Annual World Congress of Nano Science and Technology 2017 (Nano S&T-2017) (Fukuoka, Japan, October, 2017).
13. 瀧川順庸, 久間千早希, 上杉徳照, 東健司: "強度・延性バランスに優れた電析アルミニウム合金の作製," 日本金属学会 2018年春期講演大会 (2018年3月, 千葉).

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計0件)

取得状況 (計0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www2.mtr.osakafu-u.ac.jp/>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

瀧川 順庸 (TAKIGAWA Yorinobu)
大阪府立大学・工学研究科・准教授
研究者番号：70382231

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし

(4)研究協力者

久間 千早希 (KUMA Chisaki)
大阪府立大学・工学研究科・大学院生

佐藤 奏 (SATO Kana)
大阪府立大学・工学研究科・大学院生