

研究種目：基盤研究（A）	
研究期間：2005～2008	
課題番号：17206069	
研究課題名（和文）	水素プロセス機能による Al 等非鉄系合金の結晶粒超微細化新技術の開発と材料特性
研究課題名（英文）	Development of new techniques of grain-size refinements and their properties for Al-based and Cu-based alloys by hydrogen processing function.
研究代表者	
岡田 益男（OKADA MASUO）	
東北大学・大学院工学研究科・教授	
研究者番号：80133049	

研究成果の概要：

本研究では、Al, Cu 等合金に、それぞれ Mg, Ti 等の水素との親和力の強い元素を含有させて、HDDR 現象発現および結晶粒微細化効果の有無を検討することを目的とした。Al-3～7.8mass%Mg 合金および Cu-3mass%Ti 合金について、水素化および脱水素化処理を施すことによって、HDDR 現象が発現し、結晶粒径が数 10 nm に超微細化した。一方、水素化処理を施した Cu-3mass%Ti 合金においては引張応力と導電率が同時に向上することを見出した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2005年度	20,200,000	6,060,000	26,260,000
2006年度	8,400,000	2,520,000	10,920,000
2007年度	5,000,000	1,500,000	6,500,000
2008年度	4,600,000	1,380,000	5,980,000
年度			
総計	38,200,000	11,460,000	49,660,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：結晶粒微細化、水素熱処理、アルミニウム合金、銅合金、組織変化

1. 研究開始当初の背景

合金の結晶粒微細化方法として、冷間圧延と再結晶の組み合わせ、ECAP 法繰り返し重ね圧延などの強ひずみ加工、液体急冷法などの、高温からの急冷熱処理や機械加工の後に熱処理を施す方法が知られている。しかし、これらの方法を用いた結晶粒微細化方法では結晶粒径が 1 μm 程度であり、これ以上の結晶粒微細化効果の向上には限界がある。アルミや銅など水素との親和力の弱い元素を主たる合金は結晶粒微細化によりさらなる高強度化すると予想されている。

結晶粒微細化の方法に最近注目されてい

る水素のプロセス機能として、水素誘起分解再結合（HDDR）現象を利用する方法がある。Ti-6Al-4V 系合金や Nd-Fe-B 系磁石合金において、水素中で熱処理、また、引き続いた脱水素処理により、それぞれ 0.3 μm 以下の微細結晶粒を達成している。Ti-6Al-4V 系合金においては、9000%という非常に大きな超塑性が報告されている。微細化機構として、例えば、Nd-Fe-B 系合金においては、水素中で熱処理することにより、Nd₂Fe₁₄B 化合物が分解し、Fe 中に微細な Nd 水素化物（NdH₂）が形成する不均化反応が起こる。脱水素の熱処理を施すと、NdH₂ が

ら水素が放出され、元の化合物に再結合する。この反応は水素誘起分解再結合 (HDDR: Hydrogenation Decomposition Desorption Recombination) 反応と呼ばれている。申請者らは、この HDDR 現象はあらゆる水素化物を形成できる合金系で起こると推測し、萌芽研究において、現用 Mg-3%Al-1%Zn (AZ31 合金) について水素吸放出熱処理を施すことにより、HDDR 現象を発現させ、結晶粒を 0.1~0.2 μm に微細化し、合金強度を向上させることに成功した。この萌芽研究を推進する中で、さらに、Al や銅などの水素との親和力の弱い元素を主元素とする合金においても、Mg などの水素との親和力の強い元素を含有させておけば、HDDR 現象は発現すると思いつくようになった。しかし、これまで、水素との親和力の弱い元素を主元素とする合金において、その方法の有効性は確かめられていない。

2. 研究の目的

そこで、本研究では、Al や Cu 等の水素との親和力の弱い元素を主とした非鉄系合金に、それぞれ Mg や Ti 等の水素との親和力の強い元素を含有させて、HDDR 現象発現の可能性を検討するとともに、結晶粒微細化効果の有無を追求することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 試料

①Al-Mg 合金: 試料 Al-(3, 5, 7.8)massMg 固溶体合金粉末(以後 mass%は略)、また、表面に Pd をスパッタした Al-3Mg の薄帯、板材を用いた。

②Cu-Ti 合金: 冷間圧延された Cu-3 mass%Ti 合金薄板を用いた。

(2) 水素熱処理

水素化処理として 7.5MPa 水素雰囲気下で 200~450°C、1h-72h の熱処理を行い、引き続き脱水素化処理として Al 合金は水素化処理と同じ温度で 0.5-12h、Cu 合金は 510~550°C で 4h の条件で雰囲気強制的に真空排気することによった。

(3) 評価方法

各処理を施した試料の相の同定には XRD、組織観察には光学顕微鏡、SEM、TEM、機械的特性の評価はナノインデンテーション法を用いた。水素含有量の調査には溶解抽出法、水素放出に関する熱分析には TG-DTA-mass、電気的特性の測定には四端子法、機械的測定には引張試験機を用いた。

4. 研究成果

(1) 水素吸放出熱処理された Al-Mg 合金の微細組織

準備された Al-3.0, 5.0, 7.8Mg 粉末合金試料の結晶粒径は TEM 観察により約 2-5nm と確

認された。

図 1 に水素化処理 (350°C-72h-7.5MPa) を施した Al-3.0, 5.0, 7.8Mg 合金粉末の X 線回折図を示す。それぞれの試料において Al と MgH₂ のピークが確認された。表 1 にこれら合金粉末試料の格子定数とその格子定数の値から得られた Al 中の Mg 固溶量を示す。いずれの試料の格子定数も減少していることがわかる。これは Al に固溶していた Mg が水素化処理により MgH₂ になったことを示している。言い換えると Al-Mg 系合金に Al と MgH₂ への不均化反応を意味している。ほかの温度も検討したが最適な水素化温度は 350°C であった。この格子定数を見てみるとそれぞれの試料は約 0.4060-0.4063nm、固溶量にすると 2.5-3.0mass%の値であることがわかる。

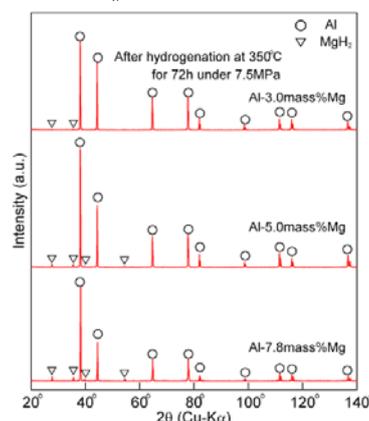


図 1 XRD patterns of Al-3, 5 and 7.8mass%Mg alloys after hydrogenation at 350°C for 72h under 7.5MPa.

表 1 The lattice constant and soluted content of Mg of Al-3, 5 and 7.8Mg alloys after hydrogenation at 350°C for 72h under 7.5MPa.

	格子定数/nm	Mg 固溶量 (mass%)
Hydrogenated Al-3.0mass%Mg	0.40627	2.914
Hydrogenated Al-5.0mass%Mg	0.40632	3.015
Hydrogenated Al-7.8mass%Mg	0.40607	2.505

次に水素化処理後の各試料の TEM 観察を行った。図 2 に水素化処理後の Al-3.0, 5.0, 7.8Mg 粉末合金試料の TEM 像を示す。(a), (b)は Al-3Mg, (c), (d)は Al-5.0Mg, (e), (f)は Al-7.8Mg 合金粉末試料の明視野、暗視野、電子線回折図である。(a), (e)の回折図は Al と MgO の存在を示している。回折図は Al の単結晶による回折スポットと、暗視野像において見られるような微細な多結晶から得られるリング状の MgO の回折スポットが観察された。また、(c)の電子回折図から Al と

Mg の存在が確認された。(b), (f)は MgO_{200} から、(d)は Mg_{111} から結像した暗視野像である。これらの像から、10-30nm の Mg、MgO が母相の Al 中に微細に分散していることが観察された。X 線回折図の結果からは、試料は Al と MgH_2 の相になっているはずである。これはイオンミリングなどの TEM 試料作製中に MgH_2 が脱水素化、酸化したために起こったものと考えられる。大気圧下で MgH_2 の水素の放出温度は約 300°C であるが、水素圧 $P(H_2)$ の分圧が低くなると更に分解温度は低くなる。イオンミリング処理中、イオンビームの照射による熱により MgH_2 は容易に脱水素化しやすくなっていると推察される。このことから、TEM 観察においては Mg や MgO が MgH_2 の代わりに観察される。水素化物の相を観察するためには、冷却ステージにより観察をする必要があると考えられる。これらのことから、Mg の固溶量が 3-7.8mass% の Al-Mg 合金系において水素化処理を施すことで、(1)式に示されるような Al の母相中に MgH_2 が形成される不均化反応が起こることが確認された。

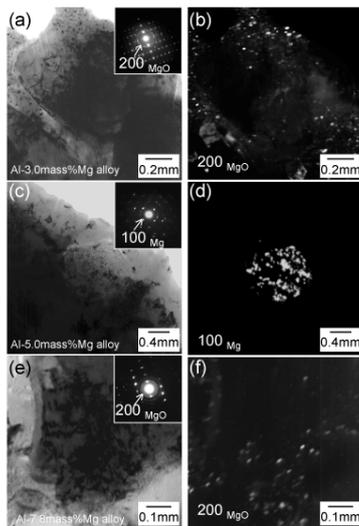
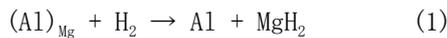


図2 TEM micrographs of the Al-3.0(a, b), 5.0 (c, d) and 7.8mass%Mg(e, f) alloys after hydrogenation at 350°C for 72h under 7.5MPa.

水素化処理(350°C-72h-7.5MPa)を施した後、同温で水素雰囲気を強制的に真空中に切り替えることで脱水素化処理を施した。本研究において水素化処理後の Al-7.8Mg 合金粉末試料の最適脱水素化処理は 350°C-4h-Vac. であることが判明している。そこで本章では脱水素化処理条件を 350°C-4h-Vac. とした。今後本研究では水素化・脱水素化の両処理をまとめて水素熱処理と称する。

図3に 350°C-72h-7.5MPa の水素化処理を施した後、350°C-4h-Vac. の脱水素化処理を

施した Al-3.0, 5.0, 7.8Mg 粉末試料の X 線回折図を示す。FCC である Al のピークだけが確認され、 MgH_2 のピークは確認されなかった。表2 これら合金粉末試料の格子定数とその格子定数の値から得られた Al 中の Mg 固溶量を示す。それぞれの格子定数は水素化処理後の値から増加し、元の合金に近い値である。組成に関わらずほぼ元の合金の格子定数へと増加しており、十分脱水素化は起こっているものと考えられる。この格子定数の増加は(2)式が表すように、脱水素化により MgH_2 が分解、さらに母相の Al に固溶し、その結果元の固溶量に戻ったことを示している。

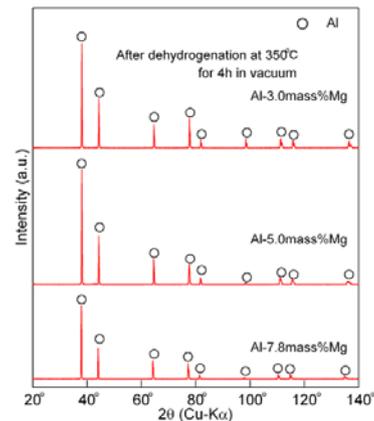
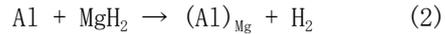


図3 XRD patterns of hydrogenated Al-3, 5 and 7.8Mg alloys at 350°C for 72h under 7.5MPa, in following by dehydrogenation at 350°C for 4h in vacuum.

表2 The lattice constant and soluted content of Mg of hydrogenated Al-3, 5 and 7.8Mg alloys at 350°C for 72h under 7.5MPa, in following by dehydrogenation at 350°C for 4h in vacuum.

	格子定数/nm	Mg 固溶量 (mass%)
Dehydrogenated Al-3.0mass%Mg	0.40683	4.047
Dehydrogenated Al-5.0mass%Mg	0.40717	4.741
Dehydrogenated Al-7.8mass%Mg	0.40925	8.978

このことから水素化処理により Al と MgH_2 に不均化した Al-Mg 合金が、脱水素化処理により MgH_2 が脱水素化され Al に Mg が再固溶することが分かり、Al-3.0, 5.0, 7.8Mg 合金において HDDR 現象が発現することが確認された。

図4に 350°C-4h-Vac の脱水素化処理後の Al-3.0, 5.0, 7.8Mg 粉末合金試料の TEM 像を示す。電子線回折図から、リング状の回折図が観察され、Al の相に指数付けされた。図1

の電子線回折像と比較すると、この脱水素化試料の回折図は、その結晶粒径に起因するリング状、スポット状という明らかな違いが見られる。200_{Al}で結像された暗視野像により、そのAlの結晶粒径が10-50nmであることがわかる。これはドット状のスポットがつながったリング状のAlの回折スポットが観察されたことから微細な多結晶であることがわかる。このことから、水素熱処理がAl-Mg系合金においても結晶粒微細化処理法として有効であることが判明した。

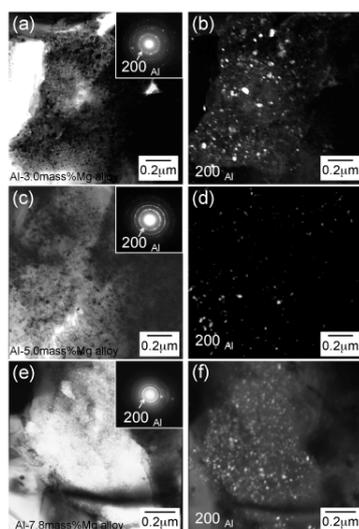


図4 TEM micrographs of hydrogenated Al-3(a, b), 5(c, d) and 7.8mass%Mg(e, f) alloys at 350°C for 72h under 7.5MPa, in following dehydrogenation at 350°C for 4h in vacuum.

各試料の結晶粒径を比較すると、Al-7.8 mass%Mg合金試料が最も結晶粒が約20nmと小さかった。これは固溶Mg量の違いにより、MgH₂の分布の密度が変わり、その後の脱水素化処理で形成されるAl(Mg)の結晶粒の大きさに影響を与えると推察される。微細な結晶粒を得るためには微細なMgH₂を如何に分散させるかが重要であることが判明した。

(2) 水素吸放出熱処理されたAl-3Mg板材表面の組織と硬度の変化

次にAl-3Mg板材に対して、水素化・脱水素化処理を施し、表面からどの程度の深さまで組織が変化するのか調査した。

図5に水素化処理(300°C-24h-7.5MPa)後のAl-3Mg合金板材断面のSEM像と組成分析結果を示す。今度は深さ方向に組成分析を行った。表面からの距離が小さいほどAl中のMg量も少なくなっていることがわかる。

次に脱水素化処理を施した試料の図6に24hの水素化処理後、4hの脱水素化処理を施したAl-3.0Mg合金板材断面のSEM-EDXによ

る表面からの組成分析結果を示す。表面付近はMg量が減少しているが、図5で示した水素化処理後のMg量より多くなっていることからHDDR現象が発現していると考えられる。このMg量の減少している領域は約40mmの深さまでであり、脱水素化処理により、もとの合金組成のMg濃度に近い値まで復元していることが分かる。

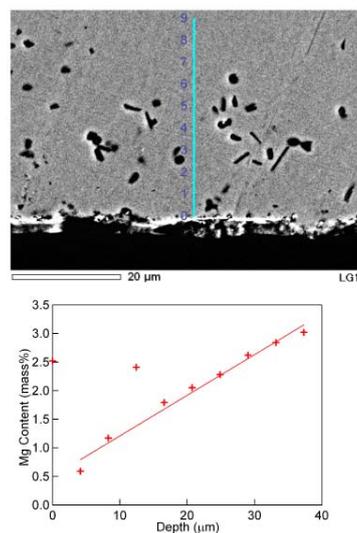


図5 SEM micrographs and EDX analysis of Mg content for cross section of Al-3Mg plates after hydrogen treatment at 300°C under 7.5MPa for 24h.

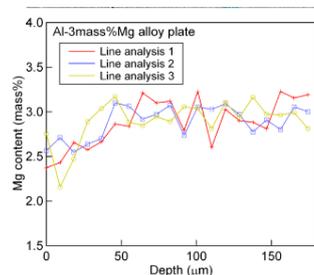


図6 EDX analysis of Mg content for cross section of Al-3Mg plates after hydrogen treatment at 300°C under 7.5MPa for 24h, in following by dehydrogenation treatment at 300°C for 4h.

図7に脱水素化処理後のAl-3Mg板材の表面付近における組織のTEM像を示す。明視野像からAlの結晶粒内部にさらに小さな50-70nmのAlの微細な結晶粒が分散していることがわかる。また、暗視野像からも同様な組織が観察された。加えて粉末試料と同様な約20nmの微細なAlの結晶粒も観察された。この50-70nmの結晶粒は水素化過程でAlの結晶粒内に形成されたMgH₂を核として形成された組織であると考えられる。

その板材表面をナノインデンテーション

法により測定した。図 8 に水素熱処理を施した Al-3Mg 板材の荷重-変位曲線を示す。水素化処理後、固溶強化効果が低下し H_{IT} 、 E_{IT} は減少し、脱水素化処理後は結晶粒微細化により増加した。よって、Al-Mg 系合金において水素熱処理は機械的特性を向上させる有効な方法であることが確認された。

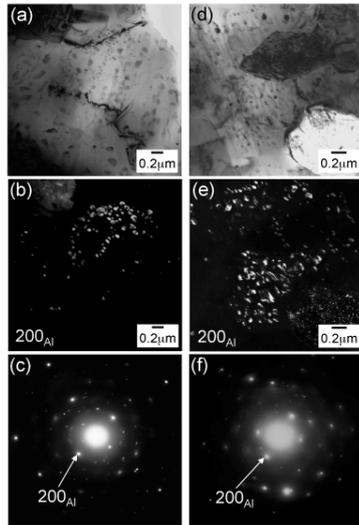


図 7 TEM micrographs of surface region of the Al-3.0Mg plates after hydrogenation at 300°C under 7.5MPa, in following by dehydrogenation at 300°C in vacuum

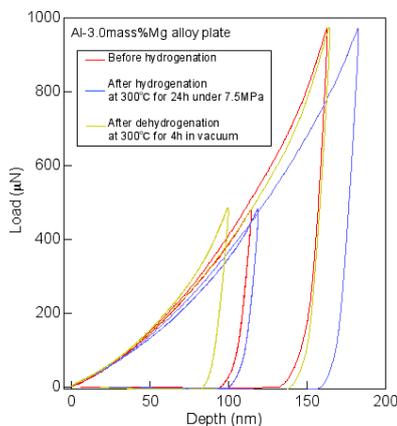


図 8 The Load-depth curves of Al-3Mg plate after hydrogen heat-treatment.

(3) 水素吸放出熱処理された Cu-3mass%Ti 合金の微細組織

図 9 に (a) 水素化処理前の試料 (as-rolled)、(b) 350°C-7.5MPa-48h にて水素化処理した試料、および (c) 530°C-4h 脱水素化処理した試料の TEM 像を示す。(a) 未処理試料から結晶粒径 $5\mu\text{m}$ 程度の Cu の結晶粒を確認された。(b) 水素化処理後の試料からは、粒径 20-60nm 程度の微細な TiH_2 と Cu の結晶粒が観察された。これより水素化処理により不均化反応が生じたことが確認された。また

(c) 脱水素化処理を施した試料からは 20-50nm 程度の Cu の微細結晶粒が観察され、HDDR 現象の発現が確認された。他の温度条件も検討した結果、この 350°C-7.5MPa-48h の水素化処理、530°C-4h の脱水素化処理が Cu-3mass%Ti 合金の最適 HDDR 処理条件であると考えられる。

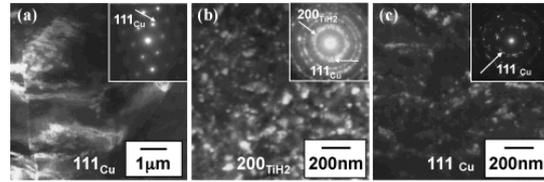


図 9 TEM dark images of the Cu-3mass%Ti alloys: (a) as-rolled, (b) hydrogenated and (c) dehydrogenated. Insets show SAD patterns of each sample.

図 10 に未処理試料、水素化処理試料 (HD)、脱水素化処理試料 (HDDR) および Ar 中で 350°C-48h の時効した試料 (annealed) の引張応力・導電率を示す。脱水素化処理試料は、時効処理試料より引張応力が減少し、導電率の増加が観察された。これは脱水素化-再固溶反応中に、Cu 粒の微細化と Cu 粒の粗大化が並行して生じたためと考えられる。一方、時効処理試料と比較し、水素化処理試料は引張応力と導電率がそれぞれ約 20%、64% 高い値を示した。

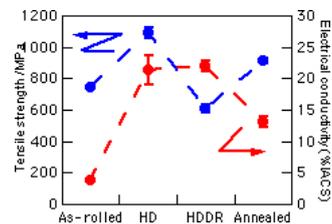


図 10 Tensile strength and electrical conductivity of Cu-3mass%Ti alloys with various treatments.

以上の結果から、Cu-3mass%Ti 系合金において水素化処理は機械的・電気的特性を同時に向上させることに有効な方法であることが判明した。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 5 件)

- ① Toru Iwaki, Takahiro Kuriwa, Atsunori Kamegawa, Hitoshi Takamura and Masuo Okada: "Grain-size Refinements of Cu-3mass%Ti Alloys by HDDR Treatments in Correlating with their Electrical and Mechanical Properties", *Materials Transactions*, **50**(3), 499-505, (2009): 査読有
- ② Yugo Takeda, Takahiro Kuriwa, Atsunori Kamegawa and Masuo Okada: "rain Size

- Refinements of Au-Mg alloy by Hydrogen Absorption/ Desorption Treatments”, Materials Transactions, **50**(3), 494-498, (2009) : 査読有
- ③ Atsunori Kamegawa and Masuo Okada: “Grain Size Refinements in Al-Mg and Cu-Mg alloys by Hydrogen Heat Treatment”, TMS Proceedings of 137th Annual Meeting, , 251-256, (2008) : 査読有
- ④ Takao Funayama, Junya Takahashi, Atsunori Kamegawa, Hitoshi Takamura and Masuo Okada: “Occurrence of HDDR Phenomena and Grain Refinements for Al-Mg Alloys”, Journal of Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, **52**(2), 874-878, (2006) : 査読有
- ⑤ Atsunori Kamegawa, Takao Funayama, Junya Takahashi, Hitoshi Takamura and Masuo Okada: “Grain Refinements of Al-Mg Alloy by Hydrogen Heat-Treatments”, Materials Transactions, **46**(11), 2449-2453, (2005) : 査読有
[学会発表] (計 12 件)
- ① 亀川厚則, 安孫子由太, 栗岩貴寛, 岡田益男: “水素処理によるアルミニウム合金の結晶粒微細化と強度特性” 日本金属学会・2009年春期講演大会、平成21年3月30日、東京工業大学
- ② 亀川厚則, 岩城 徹, 竹田悠吾, 岡田益男: “水素処理によるCu-TiおよびAu-Mg合金の組織変化”、材料における水素有効利用研究会・平成20年度研究会、平成20年11月21日、アトールエメラルド宮古島
- ③ 岩城 徹, 栗岩貴寛, 亀川厚則, 高村 仁, 岡田益男: “水素熱処理による Cu-Ti 系合金の結晶粒微細化と電気的・機械的特性”、日本金属学会・2008年秋期講演大会、平成20年9月24日、熊本大学
- ④ 竹田悠吾, 栗岩貴寛, 亀川厚則, 岡田益男: “水素吸放出処理による Au-Mg 系合金の結晶粒微細化に関する研究”、日本金属学会・2008年秋期講演大会、平成20年9月24日、熊本大学
- ⑤ 岡田益男, 亀川厚則: “材料中における水素を利用した組織・構造制御と新機能の発現”、日本金属学会・2008年春期講演大会、平成20年3月26日、武蔵野工大
- ⑥ Atsunori Kamegawa and Masuo Okada: “Grain Size Refinements in Al-Mg and Cu-Mg alloys by Hydrogen Heat Treatment (Invited)”, TMS2008・Annual Meeting、平成20年3月11日、米国ニューオリンズ
- ⑦ 亀川厚則, 岩城徹, 岡田益男: “水素中熱処理によるAl-MgおよびCu-Mg系合金のナノ結晶粒微細化”、材料における水素有効利用研究会・平成19年度研究会、平成19年12月7日、屋久島いわさきホテル
- ⑧ 石野圭亮, 櫻井大也, 亀川厚則, 高村仁, 岡田益男;” 水素熱処理された Cu-Mg 系合金の結晶粒微細化と電気的特性”、日本金属学会・2007年春期講演大会、平成19年3月28日、千葉工業大学
- ⑨ 石野圭亮, 櫻井大也, 亀川厚則, 高村仁, 岡田益男;” 水素熱処理されたCu-Mg系合金の結晶粒微細化と電気的特性”、材料における水素有効利用研究会平成18年度研究会、平成18年11月29日、日航八重山
- ⑩ A. Kamegawa, T. Funayama, H. Takamura, M. Okada: ” Grain Size Refinements in Al-Mg and Cu-Mg Alloys by Hydrogen Heat Treatment”、International Symposium on Metal-Hydrogen Systems、平成18年10月4日、米国ハワイ州
- ⑪ 舟山貴郎, 亀川厚則, 高村仁, 岡田益男;” ナノインデンテーション法による水素熱処理した Al-Mg 系合金の機械的特性の評価”、日本金属学会・2006年春期講演大会、平成18年3月28日、早稲田大学
- ⑫ 舟山貴郎, 高橋淳也, 亀川厚則, 高村仁, 岡田益男:” Al-Mg系合金におけるHDDR現象の発現と結晶粒微細化”、材料における水素有効利用研究会・平成17年度研究会、平成17年12月1日、長崎全日空ホテルグラバーヒル

[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]

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岡田 益男(OKADA MASUO)

東北大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：80133049

(2) 研究分担者

亀川 厚則 (KAMEGAWA ATSUNORI)

東北大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：90292242

(3) 連携研究者