

令和 4 年 5 月 23 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K22036

研究課題名（和文）転位を検出プローブとした合金元素クラスタ形成挙動の動的解析手法の開発

研究課題名（英文）Development of dynamic analysis method for the cluster formation behavior by using dislocations

研究代表者

池田 賢一（IKEDA, Ken-ichi）

北海道大学・工学研究院・准教授

研究者番号：20335996

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：アルミニウム合金などの固溶体合金は、過飽和固溶状態から加熱（時効）するとその条件によって合金元素の集合体であるクラスタや母相とは異なる結晶構造を持つ析出物で分類される時効生成物が形成され、材料強度に影響を及ぼすことが知られている。本研究では、これらの時効生成物の形成過程を動的に捉えるための手法確立を目指した。塑性変形を担う線状欠陥・転位を検出プローブとするクリープ試験法と電気抵抗率の変化に着目した評価を行い、時効生成物の違いにより、微小な変形挙動が異なることや電気抵抗率の変化に違いがあることを明らかにした。本研究期間では、動的な評価を行うための課題抽出を行い、今後の研究展開について検討した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、クリープ試験や電気抵抗率測定のようにこれまで様々な研究で用いられている手法を応用して、時効生成物の形成挙動を動的に捉えることに取り組んだ。研究期間内では、動的に時効生成物の形成を評価することはできなかったが、抽出した課題を達成できれば、数十年に渡って行われている時効析出現象の研究に新たな視点を加えることができると考え、学術的意義は非常に高いと考えている。

研究成果の概要（英文）：It is well known that aging products such as clusters of alloying elements and precipitates are formed when supersaturated solid solution alloys are heated and that these aging products affect the strength of the alloys. In this study, we aimed to develop a method to dynamically analyze the formation process of these aging products. We conducted a creep test method using dislocations responsible for plastic deformation as detection probes and an evaluation method focusing on changes in electrical resistivity. It was found that there were differences in micro-deformation behavior and changes in electrical resistivity depending on the aging products. In this research period, issues for dynamic evaluation were extracted and future research development was discussed.

研究分野：材料組織学・材料強度学

キーワード：クラスタ形成 転位 力学応答 クリープ変形 電気抵抗 析出物形成 組織形成

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

アルミニウム(Al)は、展性・延性のある金属であり、合金元素の添加や種々の加工熱処理により、様々な強さを持つ材料になりうる。したがって、鉄鋼材料に次ぐ汎用性のある金属として多くの実用材料に用いられている。中でもAlにマグネシウム(Mg)とケイ素(Si)を微量添加したAl-Mg-Si系合金は、母相のAl内に合金元素であるMgとSiを過飽和に固溶させた後に、200°C以下の温度で保持する熱処理(時効)を施すことで強化される『時効硬化性』に優れた合金として知られている。その性質を利用して自動車等の構造部材への利用拡大が期待されている。

一般に、時効硬化現象は、母相の結晶構造とは異なる構造をもつ析出物が時効中に生成・成長することにより、塑性変形の担い手となる線状格子欠陥の『転位』運動の障害となり、硬化する現象である。また、析出物の大きさや分布状態によりその硬化の程度が変わり、一旦硬化した合金も等温時効の条件によっては軟化することもある。

Al-Mg-Si系合金の場合、母相と異なる結晶構造をもつ β'' 析出物は約180°C以上で形成されることが知られているが、この温度よりも低温の等温時効においても硬化することが近年明らかにされており、合金元素の集合体：クラスタが硬化に寄与することが示唆されている[1]。研究代表者らもAl-0.62mass%Mg-0.32mass%Si合金の時効硬化挙動を詳細に調べた結果、図1に示すように100°Cや50°Cでの等温時効でも硬化することを確認している[2]。クラスタの存在状態は、3次元アトムプローブ(3DAP)や示差走査熱量計(DSC)を用いることにより確認することは可能であるが、いずれも等温時効中の試料を室温に冷却した上で測定することになる。また3DAPやDSCで解析を行う場合、ある時効条件の測定を実施するとその試料は消滅もしくは状態が変化するため、いわゆる破壊解析となる。したがって、クラスタ生成過程を動的に解析した研究は全く行われていないのが現状であった。さらに研究代表者らは、同一硬さを有するクラスタ含有試料と析出物含有試料の引張試験を行い、過飽和固溶体試料との比較を行ったところ、図2に示すようにその応力-ひずみ曲線の形状、すなわち力学応答が大きく異なることを明らかにした。特に塑性変形が生じる応力(降伏応力：図2中の矢印)に顕著な違いが確認されている。結晶性材料の塑性変形は、線状格子欠陥・『転位』の移動が関与する現象であり、降伏応力やその後の加工硬化挙動を決定する因子であることが知られている。したがって、この結果から塑性変形を担う線状格子欠陥の『転位』がクラスタや析出物の存在状態を識別できる『検出プローブ』になりうると思った。

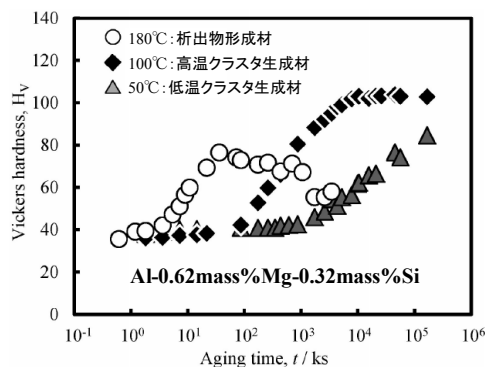


図1 Al-Mg-Si系合金の等温時効硬化挙動

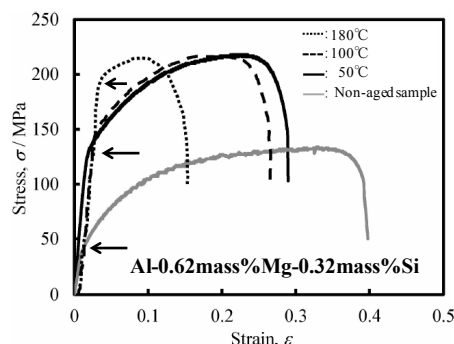


図2 同一硬さを有する時効材と過飽和固溶体の室温引張試験における応力-ひずみ曲線

このようにクラスタや析出物の生成過程を、転位を検出プローブとして明らかにしようとする研究は、従来、時効生成物の形態が転位を介する力学特性に影響を与える様子を捉えるという時効析出研究とは全く逆の発想で独創的な視点での研究である。

2. 研究の目的

そこで本研究では、クラスタや析出物の生成過程の動的解析手法を確立することを目的として、Al-Mg-Si系合金を対象として等温時効中のクラスタや析出物の生成・成長の経時変化を、転位の移動度が低く、転位密度が一定となる定常変形条件を利用した力学応答解析により捉えることを検討した。あわせて、クラスタや析出物の存在状態は、電気抵抗率にも敏感に影響を及ぼすことが知られていることから、電気抵抗率測定を実施することでクラスタや析出物の存在状態を捉えることも検討した。

3. 研究の方法

従来、過飽和固溶体からの時効析出に関する研究は、ある温度で時効処理した試料を急冷し、組織を凍結させ、硬さ試験や組織観察を行うという手法で実施されてきた。しかし、このような測定手法では合金の時効生成物の析出過程を動的に捉えることはできない。そこで、合金の時効析出過程を動的に捉える方法としてクリープ試験の応用を考えた。クリープ試験では変形で導入される転位と高温保持による回復現象が釣り合うことで転位密度が一定となる定常クリープ領域が存在する。時効析出が生じる合金に対して、析出温度でクリープ試験を行うと、この定常クリープ領域と時効析出の時間が重なる場合、本来ひずみ速度一定の領域においてひずみ速度の変化が起こることが予想される。このクリープ変形挙動の変化から合金の時効析出過程を動的に捉えることが可能なのではないかと考えた。これまで Al 合金ではないが、Ni 基合金においてクリープ変形中に粒内 Laves 相の析出によりひずみ速度が減少する様子が確認できた例も報告されている[3]。

上記の目的を達成するために、試料を時効析出温度に保持してクリープ試験を行う必要がある。本研究では、図 3 に示すような試験片取り付け部にオイルバスを設置したクリープ試験機を自作した。オイルバスはマントルヒーターで加熱する仕組みとなっており、オイルの温度は試験片取り付け部付近に設置した熱電対で測定している。変位は試験片取り付け部上部に設置したレーザー変位計により測定している。レーザー変位計の分解能は 100 nm である。本研究では、自作したクリープ試験機の性能を調査するために、オイルバスの温度安定性ならびに時効温度におけるクリープ変形について捉えることができるか否かを確認した。その結果、オイルバスの温度安定性は $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ であり、熱膨張を考慮してもレーザー変位計で変位を測定できることが確認できた。また、クリープ試験を 550°C -1h の溶体化処理を施した試料に対して、温度 180°C 、負荷応力 100MPa でクリープ試験を実施した。その結果、 10^{-8}s^{-1} 以下の極低ひずみ速度のクリープ変形挙動を評価することに成功した。しかし、溶体化処理材から 180°C で生成する時効析出物の生成に起因するひずみ速度の変化については明瞭な違いを確認することはできなかった。したがって、あらかじめ時効処理を施した試料のクリープ変形挙動を評価して、時効生成物の分布状態がクリープ変形挙動に与える影響について検討した。用いた試料は、 550°C -0.5h の溶体化処理後に 180°C の人工時効処理を行った。時効時間に伴うビッカース硬さならびに導電率の変化について評価を行った。その結果をもとに、 180°C -2h および 180°C -24h の人工時効を施した試料をそれぞれ亜時効 (UA) 材とピーク時効 (PA) 材として準備した。これらの試料に対して温度 180°C 、負荷応力 80, 100 および 120MPa のクリープ試験を行った。

また、電気抵抗率測定についても評価を行った。クリープ試験に用いた試料と同じ組成の冷間圧延材から、 $4 \times 30\text{mm}$ の試料を電気抵抗率測定用に切り出した。あわせて硬さ試験および引張試験用の試料を切り出し、 550°C での溶体化処理後に 100°C と 180°C で種々の時間時効処理を行い、電気抵抗率、引張試験による全伸び、ビッカース硬さを評価した。

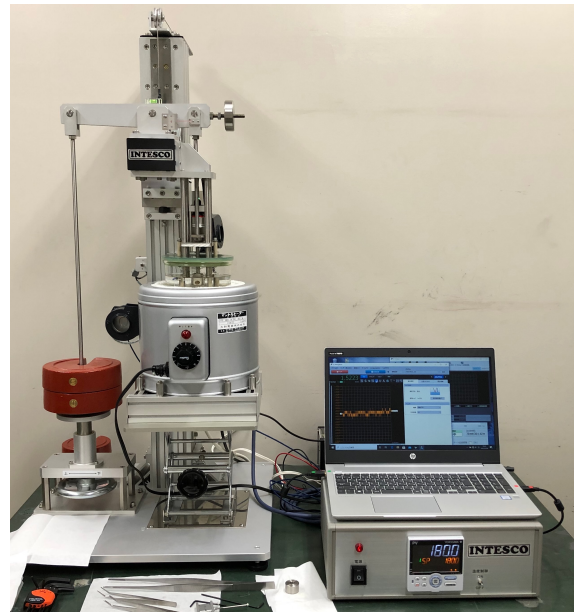


図 3 クリープ試験機

4. 研究成果

本項では、クリープ試験による評価と電気抵抗率変化による評価をわけて結果を示し、本研究期間で得られた結果をもとに課題抽出と今後の展開について述べる。

(1) クリープ変形挙動に及ぼす時効生成物の存在状態の影響

図4に180°Cの人工時効に伴うビッカース硬さと導電率の変化を示す。0.5hで硬さが上昇し始め、約10hで最高硬さに到達した後、24h以降は硬さがほぼ一定となる傾向を示した。また、導電率は、1hで上昇し始め、10hまでは一定の速度で上昇し、その後は緩やかに上昇することがわかった。これらの結果より、従来から報告されている180°Cでは、最高硬さに達するまでは β'' が析出し、その後は析出物の粗大化や β' の析出などが起こり、硬さが低下する傾向と一致する。これらの結果より、クリープ試験を実施する試料の熱処理条件を180°C-2hと180°C-24hとして、それぞれ亜時効(UA)材とピーク時効(PA)材とした。

クリープ試験の結果を示す。負荷応力80MPaの結果を図5に、100MPaの結果を図6に、120MPaの結果を図7に示す。すべての条件において、初期ひずみはPA材の方が小さく、試験開始時の硬さに対応して、PA材が高強度であることを示している。80MPaでは、時効析出物の状態に関わらず、クリープ変形はほぼ同様な挙動を示した。一方、100MPaと120MPaでは、ともに破断まで試験を実施した結果、破断時間はUA材の方が長くなることがわかった。初期ひずみはUA材の方が大きいことを考えると、時効中に内部組織が変化し、変形中にUA材が高強度化したことが示唆される結果である。100MPaと120MPaでは、強度が逆転する時間が異なっていることが示唆され、さらに詳細に解析する必要があることがわかった。塑性変形が関与する場合の時効析出では、転位密度も影響することが考えられる。負荷応力の違いによって、遷移クリープ領域における加工硬化の度合いが異なることが考えられる。負荷応力が高い方がより塑性変形が生じるため、転位密度が高くなることが予想される。180°Cに保持することによって β'' が析出するが、転位密度が高いほど、析出サイトが増えることが考えられることから、より高強度化が進みやすいと考えることができる。図6の短時間側を拡大して確認すると、約20hで両曲線が交差していた。120MPaではその時間では加速クリープ領域に入っており、詳細を確認するためには、透過電子顕微鏡(TEM)観察を実施する必要があり、今後の課題である。

以上のように、クリープ試験法を用いて時効析出物の分布状態が異なる場合、過飽和固溶元素が残存するUA材ではクリープ試験中に時効析出が生じることをクリープ曲線で捉えることができたと考えられる。変形組織を観察することでよりその有効性を検証できると考えられる。

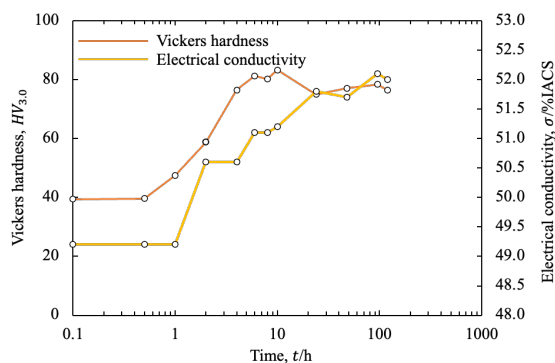


図4 180°C時効におけるビッカース硬さと導電率の変化

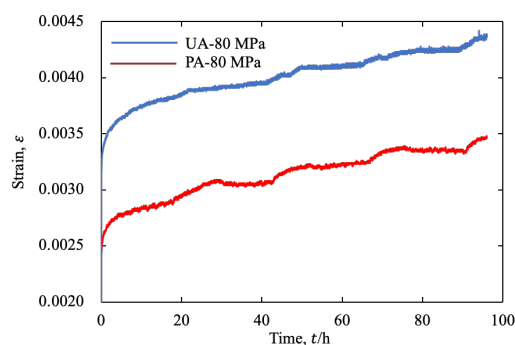


図5 180°C, 80MPaにおけるクリープ曲線

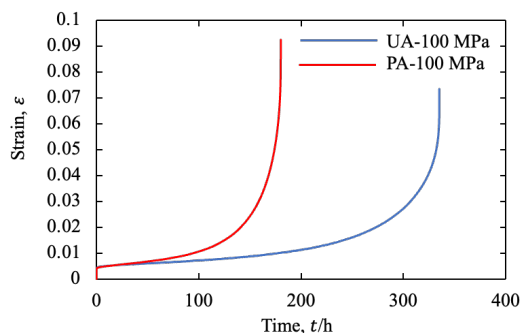


図6 180°C, 100MPaにおけるクリープ曲線

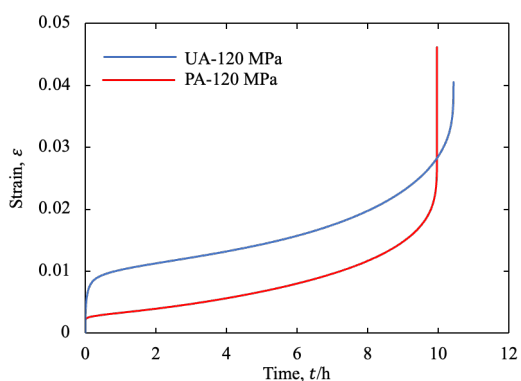


図7 180°C, 120MPaにおけるクリープ曲線

(2) 電気抵抗率、全伸びに及ぼす時効生成物の影響

図8は、クリープ試験法で評価した合金(B材)とその組成よりもSi量が多い(ES材)の100°C時効の時効時間と電気抵抗率変化の関係を示している。両試料とも引張試験では、時効時間の増加に伴って最大引張強度が増加して全伸びが減少するが、ある時間において全伸びが増加する現象が起こり、再度減少することが明らかになった。B材では48h、ES材では3hで強度と全伸びが同時に増加する現象が生じた。各時効材の電気抵抗率の変化と対応させると、電気抵抗率が一旦減少して増加した後、再度減少する時間に対応することがわかった。100°C時効の場合、クラスタの生成に伴って電気抵抗率が増加することが知られており、電気抵抗率が増加する現象はクラスタが生成することに対応していると言える。その後の減少は、析出物が形成することに対応すると考えられる。図9は、B材の180°C時効におけるビッカース硬さと電気抵抗率変化の時効時間依存性を示す。180°Cは、β''の析出に伴い、時効硬化することがビッカース硬さの結果から明らかであるが、電気抵抗率変化は単調に減少することが示された。100°C時効の結果とともに考えると時効生成物形成に寄与する固溶元素が存在する場合、形成する時効生成物によって電気抵抗率変化の値が変化することが明らかになった。

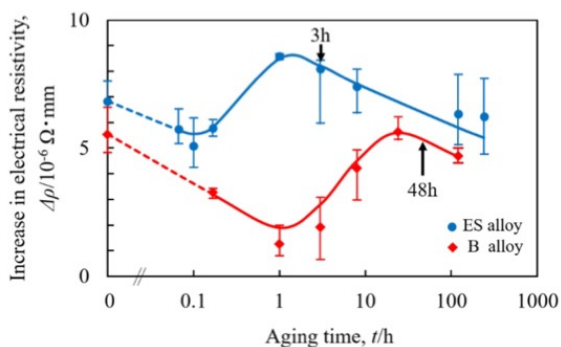


図8 100°C時効における電気抵抗率の変化

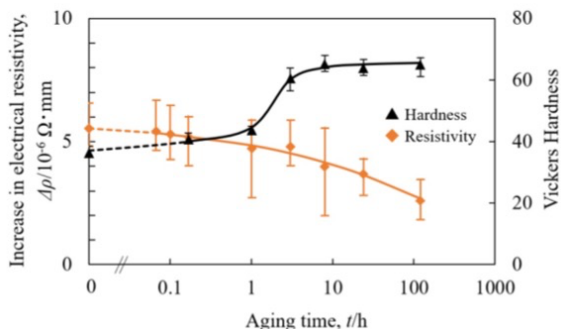


図9 180°C時効におけるビッカース硬さと電気抵抗率の変化

(3) 課題抽出と今後の展開について

本研究では、クリープ試験法と電気抵抗率測定によって時効生成物の形成過程の動的解析および、時効生成物の種類の評価ができることが示された。本研究期間では、時効熱処理に伴う時効生成物の形成については、組織観察を含めた検証が必要であることが示された。また、クリープ試験と時効析出の時間の関係を調整し、本手法に汎用性を持たせる必要がある。また、電気抵抗率測定においては、時効生成物の種類の判別が可能になったと言えるが、動的解析手法へ展開する必要があり、オイルバス中の評価についても検討を進めているところである。

本動的解析手法が確立できれば、炭素鋼などの他の固溶体合金の研究にも応用が可能である。特に炭素鋼では、炭素の存在状態によって硬さや塑性変形挙動が異なることが知られており、本手法により炭素の状態変化を転位プローブにより捉えることが期待される。さらに、クリープ試験法による本動的解析手法は定常変形を利用していることから、応力急変試験やひずみ速度急変試験を組み込むことにより、合金元素の存在状態により異なると思われる変形機構の解明にも繋がると考えられ、発展性のある手法となることが期待される。

<参考文献>

- [1] 例えば G. A. Edwards, K. Stiller, G. L. Dunlop, M. J. Couper: *Acta Mater.*, **46** (1998), 3893-3904.
- [2] 秋吉竜太郎, 池田賢一, 波多聰, 中島英治, 笠間丈史, 高田健, 高橋淳, 潮田浩作, 金子賢治: *日本金属学会誌*, **79** (2015), 273-279.
- [3] 伊藤孝矩, 山崎重人, 光原昌寿, 中島英治, 西田稔, 米村光治: *鉄と鋼*, **103** (2017), 434-442.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Hashimoto Takuya, Ikeda Ken-ichi, Miura Seiji	4. 巻 326
2. 論文標題 Relationship between mechanical properties and age-hardening behavior around grain boundaries of Al-Mg-Si alloy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 MATEC Web of Conferences	6. 最初と最後の頁 03002-1-5
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1051/mateconf/202032603002	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Hashimoto Takuya, Ikeda Ken-ichi, Miura Seiji	4. 巻 85
2. 論文標題 Effect of Grain Boundary Characters on Precipitation Behavior and Local Deformation Behavior in Al-Mg-Si Alloy	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the Japan Institute of Metals and Materials	6. 最初と最後の頁 7-16
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2320/jinstmet.JD202002	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Ken Takata, Kohsaku Ushioda, Kenji Kaneko, Ryutarō Akiyoshi, Ken-ichi Ikeda, Satoshi Hata, Hideharu Nakashima	4. 巻 60
2. 論文標題 Solid Solution Hardening in Supersaturated Al-Mg-Si Alloy	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Materials Transactions	6. 最初と最後の頁 2525-2529
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2320/matertrans.MT-M2019190	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計18件（うち招待講演 1件／うち国際学会 2件）

1. 発表者名 石ヶ守めぐみ, 池田賢一, 三浦誠司, 中村克昭
2. 発表標題 連続ねじり加工処理を施したAl-Zn-Mg-Cu合金の力学特性とその組織
3. 学会等名 2021年度日本鉄鋼協会・日本金属学会両北海道支部合同サマーセッション
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 八重畑駿太, 池田賢一, 三浦誠司, 豊田武
2. 発表標題 低炭素鋼の力学的性質に及ぼす低温時効 熱処理の影響
3. 学会等名 2021年度日本鉄鋼協会・日本金属学会両北海道支部合同サマーセッション
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐野大和, 高田健, 池田賢一
2. 発表標題 電気抵抗率測定による機械的特性の等温時効変化の解析
3. 学会等名 日本金属学会2021年秋期(第169回)講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山瀬和葉, 池田賢一, 三浦誠司
2. 発表標題 Al-Mn合金熱間圧延材の再結晶組織に及ぼす第二相粒子の影響
3. 学会等名 日本金属学会2021年秋期(第169回)講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山瀬和葉, 池田賢一, 三浦誠司
2. 発表標題 Al-1%Mn合金中のFeおよびSi元素が焼きなまし中の再結晶挙動に与える影響
3. 学会等名 軽金属学会第141回秋期大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 石ヶ守めぐみ, 池田賢一, 三浦誠司, 中村克昭
2. 発表標題 連続ねじり加工処理を施したA7075合金の力学特性とその組織
3. 学会等名 軽金属学会北海道支部 支部講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 池田賢一, 山瀬和葉, 三浦誠司
2. 発表標題 熱間圧延を施したAl-1mass%Mn合金の再結晶挙動に及ぼす不純物の影響
3. 学会等名 令和3年度公益社団法人日本顕微鏡学会 北海道支部学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kazuha Yamase, Ken-ichi Ikeda, Seiji Miura
2. 発表標題 Interaction between Recrystallization and Second Phase Particles in Al-Mn Alloy with Impurities (Fe, Si)
3. 学会等名 TMS 2022 ANNUAL MEETING & EXHIBITION (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 池田賢一, 山瀬和葉, 三浦誠司
2. 発表標題 Al-1mass%Mn合金の組織形成に影響を及ぼす第二相粒子の特徴
3. 学会等名 日本金属学会2022年春期(第170回)講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 池田賢一
2. 発表標題 Al-Mg-Si 合金の力学特性に及ぼす時効生成物の影響
3. 学会等名 日本金属学会2020年秋期（第167回）講演大会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 橋本拓也, 池田賢一, 三浦誠司
2. 発表標題 Al-Mg-Si系合金の粒界近傍における時効析出挙動に及ぼす粒界性格の影響
3. 学会等名 日本金属学会2020年秋期（第167回）講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 橋本拓也, 池田賢一, 三浦誠司
2. 発表標題 粒界近傍の組織と粒界性格が局所力学挙動に及ぼす影響
3. 学会等名 日本金属学会 微小領域の力学特性評価とマルチスケールモデリング研究会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Takuya Hashimoto, Ken-ichi Ikeda, Seiji Miura
2. 発表標題 Relationship between mechanical properties and age-hardening behavior around grain boundaries of Al-Mg-Si alloy
3. 学会等名 The 17th International Conference on Aluminum Alloys (ICAA17) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山瀬和葉, 池田賢一, 三浦誠司
2. 発表標題 Al-1%Mn合金熱間圧延材の焼きなまし中における緩慢再結晶挙動に及ぼす不純物量の影響
3. 学会等名 軽金属学会第139回秋期大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 橋本拓也, 池田賢一, 三浦誠司
2. 発表標題 アルミニウム合金の局所力学挙動と粒界性格
3. 学会等名 軽金属学会第139回秋期大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山瀬和葉, 池田賢一, 三浦誠司
2. 発表標題 Al-1%Mn合金熱間圧延材の焼きなまし中に起きる析出と再結晶の相互作用
3. 学会等名 日本顕微鏡学会第63回シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Tianhang Sun, Ken-ichi Ikeda, Seiji Miura
2. 発表標題 The effect of pre-strain and natural aging on age-hardening behavior in Al-Mg-Si alloy
3. 学会等名 令和元年度日本金属学会・日本鉄鋼協会両支部合同冬季講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Tianhang Sun, Ken-ichi Ikeda, Seiji Miura
2. 発表標題 The effect of pre-strain on age-hardening behavior in natural aged Al-Mg-Si alloy
3. 学会等名 日本金属学会2020年春期（第166回）講演大会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	高田 健 (TAKATA Ken) (60373586)	大同大学・工学部・教授 (33907)	

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	橋本 拓也 (HASHIMOTO Takuya)	北海道大学・大学院工学院・大学院生 (10101)	
研究協力者	山瀬 和葉 (YAMASE Kazuha)	北海道大学・大学院工学院・大学院生 (10101)	
研究協力者	石ヶ守 めぐみ (ISHIGAMORI Megumi)	北海道大学・大学院工学院・大学院生 (10101)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	八重畑 駿太 (YAEHATA Shunta)	北海道大学・大学院工学院・大学院生 (10101)	
研究協力者	谷藤 晶 (TANIFUJI Akira)	北海道大学・工学部・学生 (10101)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関