

令和 5 年 6 月 13 日現在

機関番号：13201

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02479

研究課題名（和文）ナノ組織制御された高強度・高延性を持つ時効硬化型アルミニウム合金基複相材料の設計

研究課題名（英文）Developing a design principle of high strength/high ductility age-hardenable Aluminum alloys based hierarchical structure by controlling nano-scale structural components

研究代表者

松田 健二（Kenji, Matsuda）

富山大学・学術研究部都市デザイン学系・教授

研究者番号：00209553

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,800,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は、TiAlとAl合金の積層構造をARB加工法によって構築することを目的とした。TiAl/Al積層構造の試作を模索する中で、溶湯温度を650℃まで低くしたTiAl粒子/Al-10%Si合金複合材料の作製に成功した。さらにTiAl粒子をAl板のポケットに詰める「ポケット法」という新たな製法を考案した。これによってTiAl粒子という脆性な粒子であってもARB加工を施すことが可能になることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

元来、脆性であるTiAlと、高い延性をもつAlをARB加工によって接合するという新機軸を打ち出すものである。高強度や新機能を持った機能性セラミックスなどとの新規のハイブリッド材料の作製において、高温の溶湯を用いない作製方法としての応用展開が期待できる。

研究成果の概要（英文）：The objective of this study was to construct a TiAl and Al alloy laminate structure by the ARB method. In the search for a prototype TiAl/Al laminate structure, a TiAl particle/Al-10%Si alloy composite was successfully fabricated at molten metal temperatures as low as 650 °C. Furthermore, in this study, a new manufacturing method called the "pocket method," in which TiAl particles are packed into pockets in an Al plate, was devised. This method has been found to enable ARB processing even with brittle TiAl particles.

研究分野：材料組織制御工学

キーワード：バルクナノメタル化 アルミニウム合金 複相/階層化組織 軽量構造材料

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

近年、アルミニウムとならぶ軽量構造材であるマグネシウムでは、結晶粒微細化によって複数のすべり系を活動させることで強度・延性バランスを著しく向上させた例が報告されている。これは変形双晶の導入による三次元的な変形機構を、主すべり系である底面すべり以外のすべりをもたらず転位の運動を引き起こすことにより代替しており、変形機構の変化が高強度・大延性を実現する主要因となっている(R. Zheng et al., Sci. Rep. 9 (2019))。また希土類元素を含むマグネシウム合金では熱間押し加工中に長周期積層構造(LPSO)相が析出し、この相がキンク変形することで、双晶変形や底面すべりを抑え機械特性向上をもたらしることが明らかとなっている。一方で、アルミニウム合金は積層欠陥エネルギーが高いことから転位の移動が容易であり、また双晶粒界など転位運動を抑制する組織因子を導入しにくいいため、軽量構造材料として実用に供されているアルミニウム合金のほとんどは時効析出による強化機構に基づく組織設計を用いている。ところで、数%程度のFeを添加することで長周期積層構造相を析出させ、これによって高密度のナノ双晶を結晶粒中に導入することで転位の運動を制御しチタン合金を凌ぐ高強度を実現させたという報告が昨年なされた(Q. Li, et al., Advanced Mater. 30 (2018))。これはアルミニウム合金においても、上述のMg合金に見られるような結晶粒径や異相界面を利用した材料設計が可能であることを示唆している。

2. 研究の目的

本研究では従来の時効析出型アルミニウム合金に粒界・構造欠陥を高密度に導入し組織を複相/階層化することで塑性変形機構を変化させ、高強度・大延性を実現する微細組織を得るための設計指針を探索する。さらにより純アルミニウムを結晶粒微細化処理(バルクナノメタル化)することでIF鋼に匹敵する強度を得られたという結果が報告されているが、同時に結晶粒微細化だけでは十分な延性が得られないことが明らかとなっている。そこで、時効析出相・金属間化合物相などの組み合わせによる図1に示すような複相化・階層組織化を実現することにより、単相バルクナノメタルに匹敵する強度と実用に十分な延性を得るための指針を得ることを目的とする。

3. 研究の方法

[1] Al/TiAl/Al 積層板材の ARB 法による積層化

幅 20mm、長さ 150mm、厚さ 1mm の高純度化学製 TiAl 板材を、同サイズの純 Al 板材(99.99%純度) 2枚で挟み、両端をスポット溶接によって固定し、圧延率 50% の 1 パスで ARB 加工を行った。作製した試料の組織観察には光学顕微鏡(オリンパス製 BX51M)と SEM(日立製 S-3500H)、TEM(トプコン EM-002B)を使用した。TEM 観察用試料は日立製 FB-2100 集束イオンビーム(FIB)加工装置を用いたマイクロサンプリング法によって作製した。マイクロピッカース硬さ試験にはミットヨ HM-101(荷重 2.94N、保持時間 15s)を用いた。

[2] TiAl 粒子/Al 複合材料の適用

図2に示す高純度化学製のTiAl粒子をあらかじめ200で30分乾燥させた用いてプリフォームを作製し、図3に示す三元溶湯浸透法によって複合材料の鋳造を行った。溶湯温度は純Alでは800と700、Al-10%Si合金では650を用いた。金型温度は650一定とした。作製した試料は、マイクロカッターで切断し、耐水研磨紙#2000で機械研磨後、ダイヤモンドスラリー(0.25μm)を用いてパフ研磨を行った。硬さ測定は、ミットヨ製HM-101マイクロピッカース硬さ試験機を用いて、荷重2.94N、保持時間15sで行った。組織観察にはオリンパス製BX51M光学顕微鏡、日立製S-3500H走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて行い、結晶構造解析には、リガク(株)Ultima X線解析装置(XRD)を用いて行った。TEM(トプコンEM-002B)を使用した。TEM観察用試料は日立製FB-2100集束イオンビーム(FIB)加工装置を用いたマイクロサンプリング法によって作製した。

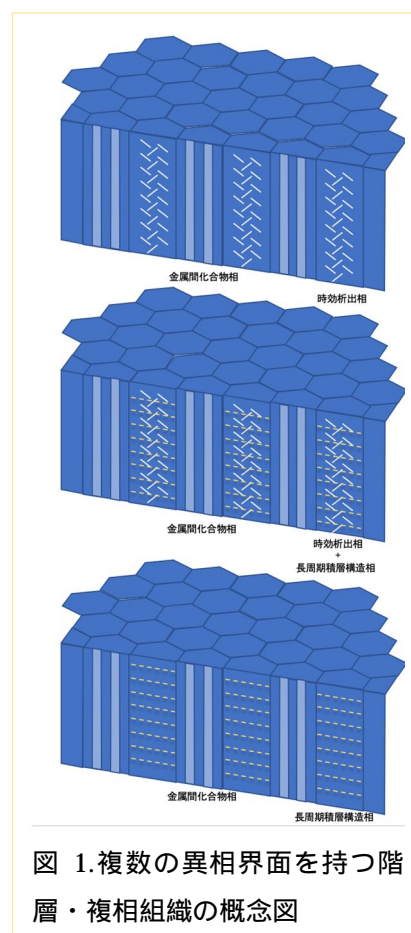


図1. 複数の異相界面を持つ階層・複相組織の概念図

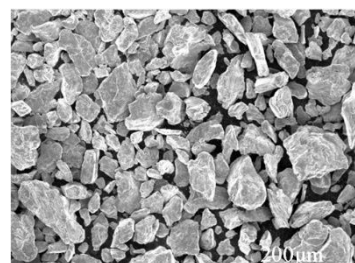


図2. 本実験に使用したTiAl粒子のSEM観察像

[3] TiAl 粒子と Al 板材「ポケット法」の ARB による積層化

幅 20mm、長さ 150mm、厚さ 2mm の純 Al 板 (99.99%純度) に約縦 5mm × 横 5mm × 深さ 1mm のポケットを、図 4 に示したように長手方向に 14 個を 2 列、放電加工で作製し、そのポケットに高純度化学製の TiAl 粒子約 1.2g を詰め (1 ポケット当たり約 0.04g)、同サイズの純 Al 板と重ね合わせた。本報中では、今回使用したこの試料の作製方法を「ポケット法」と呼称する。この両端をスポット溶接によって固定した後、圧延率 50% で 1cycle から 4cycle まで ARB 法を実施した。作製した試料の組織観察には光学顕微鏡 (オリンパス製 BX51M) と SEM (日立製 S-3500H)、TEM (トプコン EM-002B) を使用した。TEM 観察用試料は日立製 FB-2100 集束イオンビーム (FIB) 加工装置を用いたマイクロサンプリング法によって作製した。マイクロピッカース硬さ試験にはミットヨ製 HM-101 (荷重 2.94N、保持時間 15s) を用いた。

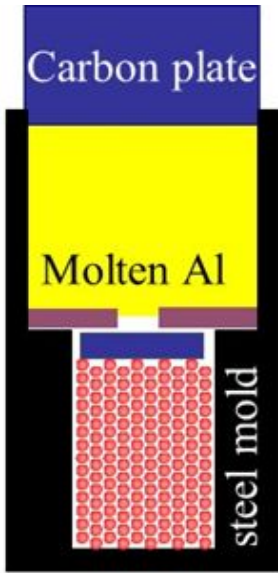


図 3. 本実験で使用した複合材料の作製法・3次元溶湯浸透法の概念図

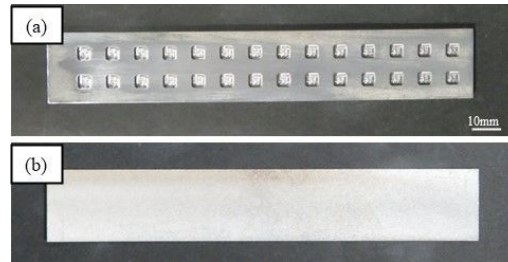


図 4 本実験で使用した「ポケット法」用に 28 個のポケットを放電加工した Al 板(a)と、その蓋となる Al 板(b)。

4. 研究成果

[1] Al/TiAl/Al 積層板材の ARB 法による積層化

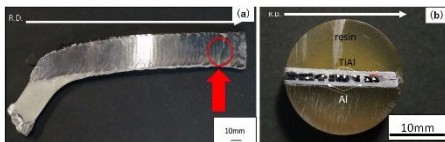


図 5. ARB 加工を 1 パスした Al/TiAl/Al 試料の外観(a)と、その先端部の横断面の外観写真(b)。

2 枚の Al 板で TiAl 板を挟み込んで ARB 法によって 50% の圧延率で 1 パスした試料の結果を、図 5(a) に示した。1 パスで止めた理由は、図 5(a) に示したように、赤矢印の先端から既に Al 板が蛇腹状に分断して、その隙間から破断した TiAl 板が零れ落ちてきたためである。かろうじて赤矢印の先端近くには Al 板で食い止められた TiAl が残存したので、その部分を切断して横断面を採取して樹脂に包埋した図を図 5(b) に示す。円筒状の樹脂の中央に、明るいグレー色の Al と黒い TiAl が確認される。繰り返すが、黒い部分は空洞ではなく、Al 板に挟まれ、ARB 加工中に破断して分断した TiAl 板である。期待した ARB 法による TiAl 板と Al 板の機械的接合には失敗しているようである。念のため、図 5(b) 中の赤四角で囲った部分を SEM 観察した結果を図 6 に示す。

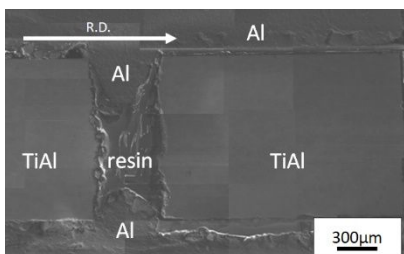


図 6. 図 5 (b) 中の赤四角で囲った部分の SEM 観察像

図 6 に示したように、破断して分断した TiAl 板間に純 Al が塑性流動で流れ込み、隙間を埋めるような挙動が見られた。これは ARB 法における拘束力によって生じた現象と考えられ、図 5(a) の表面における蛇腹状の模様とも関連していると考えられる。ARB 方の 1 パスでの圧延率とも関与していると考えられるので、今後、別の機会に Al/TiAl/Al 試料を用いた ARB 法を検討することとした。

した。Al/TiAl/Al 試料では、TiAl 板が破断してしまうことが分かったので、本研究ではこれ以上は追及しないこととして、次の手法の検討を行うこととした。

[2] TiAl 粒子/Al 複合材料の適用

図 3 に示した方法で TiAl 粒子/Al 複合材料を作製して、それをスライスして ARB 加工に用いる板材とすべく、TiAl 粒子/Al 複合材料の作製を検討した。図 8 に Ti-Al 2 元系状態図を示したのが、Al リッチの液相側では「液相+TiAl₃相」の二相共存が予想される。

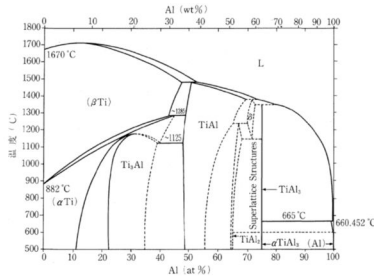


図 8 . Ti-Al 2 元系状態図

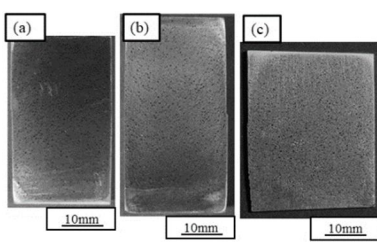


図 9 . 3 DPC 法で作製した TiAl 粒子/Al 複合材料。(a) 溶湯温度 800 、(b)溶湯温度 700 、(c)溶湯温度 650 (Al-10%Si 合金使用)

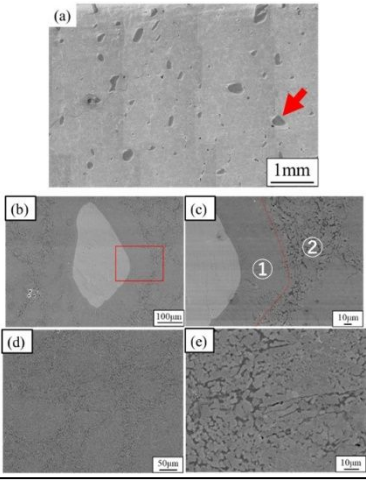


図 10 . 溶湯温度 800 で 3 DPC 法で作製した TiAl 粒子/Al 複合材料。(a)縦断面の一部の光顕画像、(b)(a)内に赤矢印で示した粒子の SEM 像、(c)(b)中の赤四角で囲った部分の拡大 SEM 像、(d)(c)中に で示した部分の

図 9 には、純 Al 溶湯温度 800 、700 と、Al-10%Si 合金を母相として溶湯温度を 650 に抑えて作製した複合材料の縦断面の接写を示す。各図中の明るいグレーの部分 Al 母相で、黒い点状の組織が TiAl 粒子と考えられる。ポアや割れ、粒子の凝集などの铸造欠陥は一切確認されなかった。図 10 には純 Al 溶湯温度 800 で作製した複合材料の光顕画像と SEM 像を示した。

図 10(b)に見られるように図の中央の明るいグレー色の周りには、暗いグレー色の領域が粒子以外の全面に観察された。図 10(c)に粒子界面付近の拡大像を示した。図 10(c)中の と の領域を図 10(d)と(e)に拡大して示す。データは省略するが、図 10(d)は Al_3Ti が生成しており、(e)には生成途中の粒状に見られる Al_3Ti と Al マトリクスが存在した。図 11 は TiAl と Al マトリクス界面に Al_3Ti が生成しているかを確認するために行った断面 TEM 観察の結果である。電子回折図形からは TiAl 粒子と、 Al_3Ti と指数付けできる回折斑点が確認された。

このような傾向は、溶湯温度を 700 とした図 9 (b)ではわずかに抑制された程度であった。図 8 の Ti-Al 状態図に基づき、溶湯温度を 650 と低温化すべく、マトリクスを Al-10mass%Si 合金として、複合材料を作製した結果が図 9 (c)である。縦断面の接写では詳細が分かりにくいですが、変化が表れた。その組織の SEM 像および EDS マップを図 12 に示す。EDS マップより明らかなように、溶湯温度 800 の場合よりも Ti の分布する領域が減少し、明瞭に Al マトリクスが出現した。副次的な現象として、Si が TiAl 粒子界面に多い領域が出現した。本件については、時間的に Al-10%Si 合金を使用した複合化までとなった。今後は、この複合材料をスライスして、Al 板材との ARB 法による積層化を目指す予定である。

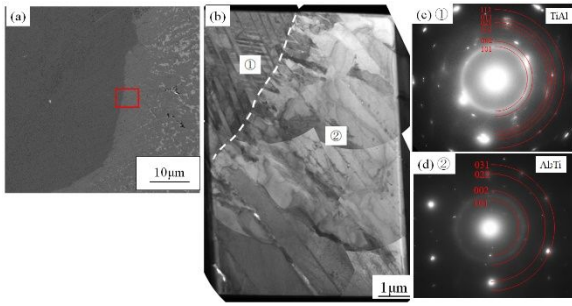


図 11 . 溶湯温度 800 で作製した TiAl 粒子/Al 複合材料。(a) TiAl 粒子/Al 界面の SEM 像、(b)(a)中に赤四角で記した界面よりサンプリングした断面 TEM 像、(c)(b)中の で示した部分から得られた SAED 図形と、(d)(b)中の で示した部分から得られた SAED 図形。

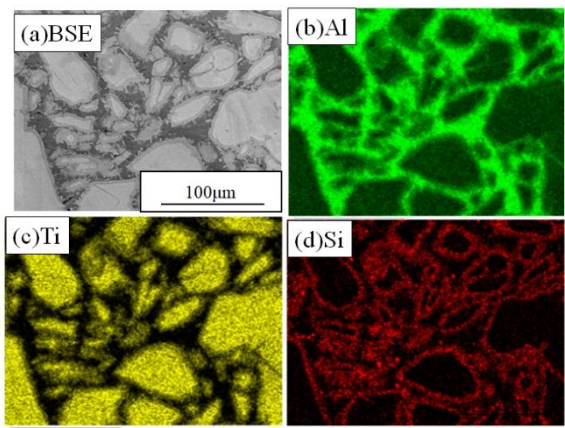


図 12 . 溶湯温度 650 で作製した TiAl 粒子/Al-10%Si 合金複合材料の SEM 観察像(a)と、(b)Al, (c)Ti, (d)Si マップ。

[3] TiAl 粒子と Al 板材「ポケット法」の ARB による積層化

「ポケット法」を用いた TiAl 粒子と Al 板材の ARB 加工によって、図 13 のような断面組織が得られた。4 パスまで成功した。この図は紙面に垂直方向が圧延方向である。試料の両端部は拘束力が弱いためか剥離しているが、中央部は接合しているようである。さらに詳細に SEM での観察を実施した結果を図 14 に示す。図中の ① の部分は TiAl 粒子が凝集しているようであり、Al マトリクスは綺麗に接合しているようである。一方で、② のような黒いコントラストの部分は、横断面試料の作製時に粒子が抜け落ちたか、あるいは接合していない部分であると考えられる。図 15 には図 14 の ① で示した粒子近傍を SEM-EDS 観察した結果を示す。図 10 に示した Al_3Ti 相のような反応相は全く確認されなかった。さらにマイクロビッカース硬さ試験より、この 4 パス試料の Al 母相の平均硬さは純 Al の 20HV よりも高い 47.4HV という値が得られた。図 16(b) には、TiAl 粒子と Al 板が接合している界面から得られた断面 TEM 画像を示す。図中には 130nm 以下の微細な Al 結晶粒が観察されることがわかり、これが母相の硬さを増加させた要因と考えられる。



図 13 .「ポケット法」を用いた TiAl 粒子と Al 板材の ARB 加工試料の横断面の接写。紙面に垂直方向が圧延方向。



図 14 .「ポケット法」を用いた TiAl 粒子と Al 板材の ARB 加工試料の横断面の SEM 観察像。

[まとめ]

Al 板材で TiAl 板材を直接挟んだ試料での ARB 加工は、脆性の TiAl 板材に対しては不可能であった。しかし、新たに考案した「ポケット法」によって、ARB 加工が可能なが見いだされた。当初描いた積層化組織にはまだ及ばないが、今後は、1 ポケットの大きさと配列、1 ポケットあたりに詰める TiAl 粒子の量などを最適化していくことで、積層組織が得られると期待される。さらには、Al-10%Si マトリクスを用いた TiAl 粒子複合材料の作製に成功したことから、新たな積層材料の製造にも取り組む予定である。

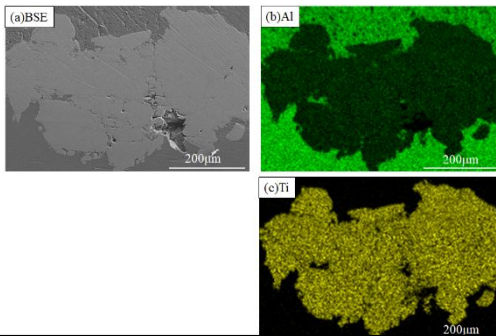


図 15 .「ポケット法」を用いた TiAl 粒子と Al 板材の ARB 加工試料の横断面の SEM-EDS 像。(a)BSE 像、(b)Al および(c)Ti マップ。

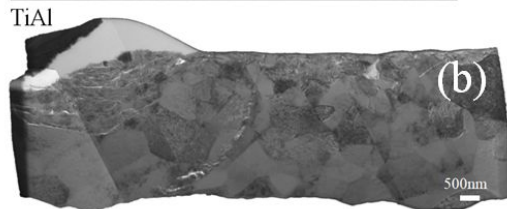
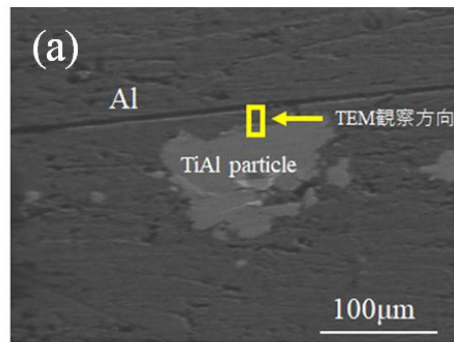


図 16 .「ポケット法」を用いた TiAl 粒子と Al 板材の ARB 加工試料の横断面の SIM 像(a)と (b)(a)中の四角で囲った界面から得た断面 TEM 像。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計10件（うち査読付論文 10件/うち国際共著 10件/うちオープンアクセス 10件）

1. 著者名 Duan Shuwei, Guo Fuqiang, Wu Dongting, Wang Tao, Tsuchiya Taiki, Matsuda Kenji, Zou Yong	4. 巻 15
2. 論文標題 Influences of pre-rolling deformation on aging precipitates and mechanical properties for a novel Al?Cu?Li alloy	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Materials Research and Technology	6. 最初と最後の頁 2379 ~ 2392
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jmrt.2021.09.063	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 該当する
1. 著者名 Wang Tao, Guo Fuqiang, Matsuda Kenji, Zou Yong	4. 巻 834
2. 論文標題 An investigation of cryogenic-aging process attempted to alleviate mechanical anisotropy of 7055 thick plate	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Materials Science and Engineering: A	6. 最初と最後の頁 142589 ~ 142589
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.msea.2021.142589	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 該当する
1. 著者名 Dabrowa J., Cieslak G., Stygar M., Zajusz M., Jawanska M., Gil A., Jedlinski J., Mroczka K., Matsuda K., Kulik T., Danielewski M.	4. 巻 96
2. 論文標題 Oxidation Behavior of Alx(CoCrFeNi)100-x High-Entropy Alloys Under Thermal-Cycling Conditions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Oxidation of Metals	6. 最初と最後の頁 307 ~ 321
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s11085-021-10048-5	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 該当する
1. 著者名 Hung Chang-Yu, Bai Yu, Tsuji Nobuhiro, Murayama Mitsuhiro	4. 巻 86
2. 論文標題 Grain size altering yielding mechanisms in ultrafine grained high-Mn austenitic steel: Advanced TEM investigations	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Materials Science & Technology	6. 最初と最後の頁 192 ~ 203
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jmst.2021.01.031	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 該当する

1. 著者名 Hung Chang-Yu, Bai Yu, Shimokawa Tomotsugu, Tsuji Nobuhiro, Murayama Mitsuhiro	4. 巻 11
2. 論文標題 A correlation between grain boundary character and deformation twin nucleation mechanism in coarse-grained high-Mn austenitic steel	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-021-87811-w	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 該当する

1. 著者名 Tang Yongpeng, Murayama Mitsuhiro, Edalati Kaveh, Wang Qing, Iikubo Satoshi, Masuda Takahiro, Higo Yuji, Tange Yoshinori, Ohishi Yasuo, Mito Masaki, Horita Zenji	4. 巻 889
2. 論文標題 Phase transformations in Al-Ti-Mg powders consolidated by high-pressure torsion: Experiments and first-principles calculations	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Alloys and Compounds	6. 最初と最後の頁 161815 ~ 161815
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jallcom.2021.161815	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 該当する

1. 著者名 Zhao Yifang, Koike Suguru, Nakama Rikuto, Ihara Shiro, Mitsuhashi Masatoshi, Murayama Mitsuhiro, Hata Satoshi, Saito Hikaru	4. 巻 11
2. 論文標題 Five-second STEM dislocation tomography for 300nm thick specimen assisted by deep-learning-based noise filtering	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-021-99914-5	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 該当する

1. 著者名 Thronsen Elisabeth, Marioara Calin D., Sunde Jonas K., Minakuchi Kazuhiro, Katsumi Tetsuya, Erga Iven, Andersen Sigmund J., Friis Jesper, Marthinsen Knut, Matsuda Kenji, Holmestad Randi	4. 巻 186
2. 論文標題 The effect of heavy deformation on the precipitation in an Al-1.3Cu-1.0Mg-0.4Si?wt.% alloy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Materials&Design	6. 最初と最後の頁 108203 ~ 108203
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.matdes.2019.108203	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 該当する

1. 著者名 Seungwon Lee, Shoma Watanabe, Taiki Tsuchiya, Sarka Mikmekova, Ilona Mullerova, Yasushi Ono, Yutaka Takaguchi, Susumu Ikeno and Kenji Matsuda	4. 巻 63
2. 論文標題 Fabrication of Al-Based Composite Extruded Plates Containing Cellulose Nanofibers and Their Microstructure and Mechanical Properties	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Materials Transactions	6. 最初と最後の頁 1590-1596
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/matertrans.MT-M2022107	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 該当する

1. 著者名 Taiki Tsuchiya, Kanokwan Uttarasak, Seungwon Lee, Abrar Ahmed, Sarka Mikmekova, Katsuhiko Nishimura, Norio Nunomura, Kazuyuki Shimizu, Kyosuke Hirayama, Hiroyuki Toda, Masatake Yamaguchi, Tomohito Tsuru, Junya Nakamura, Susumu Ikeno, Kenji Matsuda	4. 巻 35
2. 論文標題 Existence of hexagonal tabular -phase in Al-Mg-Si alloys containing noble metal elements	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Materials Today Communications	6. 最初と最後の頁 106198, 9pages
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.mtcomm.2023.106198	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 該当する

〔学会発表〕 計0件

〔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	布村 紀男 (Nunomura Norio) (10372476)	富山大学・学術研究部都市デザイン学系・教授 (13201)	
研究分担者	西村 克彦 (Nishimura Katsuhiko) (70218189)	富山大学・学術研究部都市デザイン学系・教授 (13201)	
研究分担者	村山 光宏 (Murayama Mitsuhiro) (90354282)	九州大学・先導物質化学研究所・教授 (17102)	

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	李 昇原 (Lee Seungwon)	富山大学 (13201)	
研究協力者	土屋 大樹 (Tsuchiya Taiki)	富山大学 (13201)	

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			
ノルウェー	ノルウェー科学技術大学	SINTEF		
チェコ	チェコ科学アカデミー			
中国	山東大学			