

令和 5 年 6 月 10 日現在

機関番号：16301

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05117

研究課題名（和文）ナノ粒子分散強化合金のバイモーダル化による高強度を維持した高延性発現機構の解明

研究課題名（英文）Elucidation of mechanism of high ductility maintaining high strength by fabricating bimodal microstructure in nanoparticle dispersion strengthened alloy

研究代表者

阪本 辰顕（Sakamoto, Tatsuaki）

愛媛大学・理工学研究科（工学系）・講師

研究者番号：80403848

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：純Al粉末とAl₂O₃粉末のメカニカルアロイングによる合金化で得られたAl-Al₂O₃合金粉末と純Al粉末とを1対1の体積比で混合し焼結することで、Al母相が粗大粒と微細粒からなるバイモーダル組織を作製し、高強度かつ高延性を試みた。単に混合して焼結すると強度延性バランスはほぼ改善されなかったが、焼結前にミリングによる混合を施すと、高強度化かつ高延性化された。その原因として、ミリングによる混合により、粗大粒領域と微細粒領域の界面が増加した結果、焼結体の変形中に幾何学的に必要な転位が導入され、加工硬化率が増大したためであると判断された。同様の結果が、Al-Y₂O₃合金粉末の場合でも得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

合金の高強度化は延性の低下を伴う。この強度と延性のトレードオフを解決する方法として、粗大粒と微細粒からなるバイモーダル（BM）組織の利用が期待されている。BM組織は単相合金に対しても適用可能であることが特徴であるが、分散強化合金でも研究されている。しかし、組織学的パラメータ（結晶粒径、粗大粒と微細粒の体積分率や分布形態、分散粒子の分布形態など）が最適化されておらず、不明な点が多い。本研究は分散強化合金のBM組織利用による高強度高延性化を目指して、まず粗大粒と微細粒の界面に関する情報を得た点で意義深い。実用化に向けた社会貢献への一歩であり、その他の組織学的パラメータの最適化を今後の課題とする。

研究成果の概要（英文）：By blending pure Al and Al-Al₂O₃ alloy powders, which was obtained by mechanical alloying of pure Al and Al₂O₃ powders, with at a volume ratio of 1:1 and sintering, a bimodal microstructure consisting of coarse and fine grains of Al matrix was fabricated to achieve high strength and high ductility. When the powders were simply blended and sintered, the strength-ductility balance was hardly improved, but when they were mixed by mechanical milling before sintering, the strength and ductility both increased. The reason for this was that the mixing by mechanical milling increased the interface between the coarse and the fine grain regions, resulting in the introduction of geometrically necessary dislocations during deformation of the sintered alloy, which increased the work hardening rate. Similar results were obtained for Al-Y₂O₃ alloy powder.

研究分野：金属組織学、金属強度学

キーワード：高強度・高延性化 バイモーダル組織 粉末冶金 メカニカルアロイング 分散強化合金

1. 研究開始当初の背景

合金を高強度化すると、延性が低下する。この強度と延性のトレードオフの問題を解決する方法として、微細組織を粗大粒と微細粒からなるバイモーダル (BM) 組織とする方法が期待されている。そのほかにも、高強度・高延性化の方法として種々の報告がなされているが、その中で BM 組織の利用は単相合金にも適用可能であることが特徴である。しかし、当然ながら複相合金にも適用可能であることが予想され、BM 組織による高強度・高延性化の研究は分散強化合金においても行われており、Al-Al₂O₃ 分散強化合金[1]や酸化物分散強化 Fe 合金[2]など、いくつかの報告がなされている。しかしながら、系統的な研究は少なく、微細組織制御を行うための最適化指針が明らかにされていないのが現状である。

2. 研究の目的

我々のグループでこれまで高強度化の研究において取り扱ってきた Al-Y₂O₃ 分散強化合金、および Al 基分散強化合金で広く研究されている Al-Al₂O₃ 分散強化合金をモデル合金として用い、本研究開始段階として、まず BM 組織を持つ分散強化合金を作製することを目的とした。さらに組織制御のパラメータの 1 つである粗大粒と微細粒の界面が高強度・高延性化に及ぼす影響を調べた。

3. 研究の方法

合金粉末をメカニカルアロイング (MA) 法で作製するために、純 Al 粉末、Al₂O₃ 粉末、Y₂O₃ 粉末を、Al-3wt%Al₂O₃ および Al-4wt%Y₂O₃ の組成となるようにアルゴン雰囲気にしたグローブボックス内 (酸素濃度約 3%) で秤量した。秤量した粉末をジルコニアボールとともにジルコニア製の容器に入れた。ボールと粉末の重量比は 10 : 1 とした。MA 助剤として 2wt% のステアリン酸も加えた。MA を遊星型ボールミルで行い、公転速度 400rpm、自転速度 1000rpm で 6, 12, 24, 48 時間の MA を行った。Al-4wt%Y₂O₃ については、さらに簡便な方法を試みるために大気雰囲気での MA も行った。すなわち、粉末の秤量を大気中で行い、容器内の雰囲気を大気にして MA を行った。

BM 組織は、次のように作製した。後述するように MA により 2 種類の粉末が得られ、それぞれ過飽和固溶体 (SSS) 粉末と粒子分散 (PD) 粉末と称する。Al-3wt%Al₂O₃ については、純 Al 粉末と SSS 粉末を体積比で 1 対 1 および 3 : 1 で混合し、焼結した。焼結は放電プラズマ焼結法 (SPS) にて 580 °C で 30 分保持により行った。Al-4wt%Y₂O₃ については、純 Al 粉末と PD 粉末を体積比 1 対 1 で混合し、SPS にて 550 °C で 30 分保持により焼結した。さらに両合金において、強度延性バランスを改善する目的で、焼結前に混合粉末に MA と同じ条件で 40 分のミリング混合を施した試料も作製した。40 分は合金化が起こらないミリング時間として設定した。

合金粉末の構成相は X 線回折測定 (XRD) にて評価した。微細組織は光学顕微鏡 (OM) と走査型電子顕微鏡 (SEM) と透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察した。TEM 試料は集束イオンビーム (FIB) あるいはアルゴンイオンミリングにより作製した。引張試験は室温で行い、ひずみ速度は $5 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ で行った。引張試験後の破断面は SEM で観察した。

4. 研究成果

図 1 に純 Al 粉末と Al₂O₃ 粉末の MA に伴うミリング時間に対する Al の格子定数の変化を示す。黒丸は 6, 12, 24, 48 時間で MA を停止し、粉末を取り出して行った XRD の結果から算出した格子定数であり、この MA を断続 MA (i-MA) と呼ぶこととする。一方、白丸は 48 時間連続で MA を行った結果であり、この MA を連続 MA (c-MA) と呼ぶこととする。i-MA では 12 時間まで格子定数が増加し、その後 48 時間まで低下した。一方、c-MA では、格子定数は 48 時間まで単調に増加した。格子定数の増加は、MA 雰囲気からの酸素および Al₂O₃ が分解して生成した酸素が Al 母相に強制固溶されたためであり、格子定数の減少は、Al 母相に強制固溶されていた酸素が Al₂O₃ として析出した結果である。図 2 に i-MA と c-MA を 48 時間施したのちの合金粉末の TEM 写真を示す。i-MA を施した粉末には球状の Al₂O₃ 析出物が

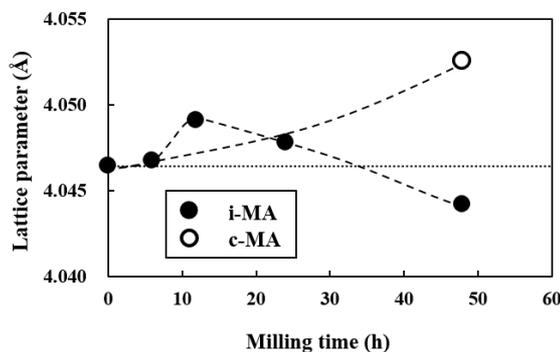


図 1 純 Al 粉末と Al₂O₃ 粉末の断続 MA (i-MA) と連続 MA (c-MA) で作製した合金粉末のミリング時間に伴う Al 格子定数の変化

観察されるが、c-MA を施した粉末には観察されなかった。そこで、これらの粉末を粒子分散 (PD) 粉末および過飽和固溶体 (SSS) 粉末と呼ぶこととする。

図 3 に Al-3wt%Al₂O₃ において、純 Al と SSS 粉末を混合し BM 組織を作製した試料の引張試験の結果から得られた降伏強度と均一伸びの関係を示す。比較対象として、単一粒径から成るユニモダル (UM) 組織の試料の結果も示す。単に混合し、ミリング混合を施さなかった BM 試料は、UM 試料と比較して強度延性バランスの大幅な改善は見られなかった。それに対して、焼結前にミリングによる混合を施した BM 試料は、施さなかった BM 試料と比較して、均一伸びが低下することなく降伏強度が増加した。

その原因を調べるために光学顕微鏡観察を行った結果を図 4 に示す。ミリング混合前は純 Al が焼結した粗大粒領域と SSS 粉末が焼結した微細粒領域が粗く分散しているのが観察されるが、ミリング混合後には粗大粒領域と微細粒領域の混合が進み、より細かく分散していることがわかる。言い換えると、粗大粒領域と微細粒領域の界面が増加した。

以上の結果より、短時間のミリング混合により高強度かつ高延性化された理由を以下のように考察した。ミリング混合により粗大粒領域と微細粒領域の混合が進んだ結果、粗大粒と微細粒の界面が増加した。粗大粒と微細粒は変形のしやすさが異なるために、界面を境に変形の不一致が生じる。その不一致を解消するために、幾何学的に必要な転位 (GN 転位) が導入される。すなわち、変形中の転位密度が増加するため、加工硬化率が増大する。くびれは、加工硬化率と真応力が等しくなる時発生するので、加工硬化率が増大することで、均一伸びが増大する。加工硬化率の増大は、引張試験から得られた公称応力 - 公称歪曲線を真応力 - 真ひずみ曲線に変換したのち求めた加工硬化率曲線において実際に観察された。すなわち、焼結前のミリング混合により粗大粒領域と微細粒領域の界面が増加したことで、変形中に GN 転位導入が促進され、加工硬化率が増大したことが均一伸び増大の原因であると判断された。

以上の Al-3wt%Al₂O₃ で行った実験を Al-4wt%Y₂O₃ でも行った。図 5 に純 Al 粉末と Y₂O₃ 粉末の MA を行ったときの、ミリング時間に伴う Al 格子定数変化を示す。Ar 雰囲気下の断続 MA を行った場合、6 時間までは MA 雰囲気中の酸素および Y₂O₃ の分解により生成した Y と O の固溶による格子定数増加が見られ、それ以降は Y₂O₃ の析出に伴う格子定数の減少が見られ、Al-3wt%Al₂O₃ と同様の傾向を示した。すなわち PD 粉末が生成されたと考えられる。また、Ar 雰囲気下で 48 時間の連続 MA を行った場合は、48 時間後の格子定数は MA 前より増加しており、これも

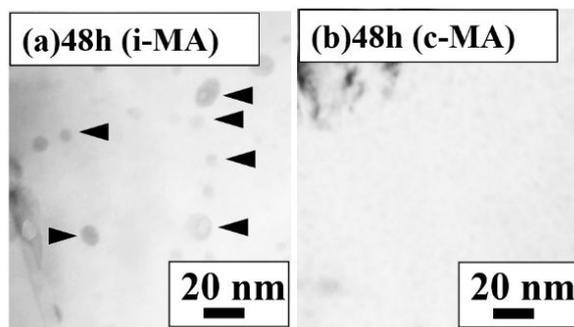


図 2 i-MA と c-MA を 48 時間施した Al-3wt%Al₂O₃ 合金粉末の TEM 写真。矢印は析出した Al₂O₃ 粒子を示す。

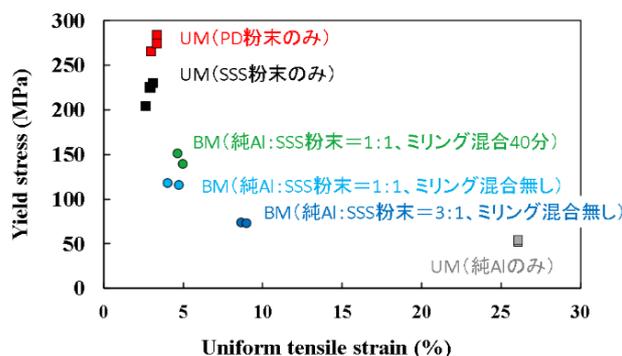


図 3 純 Al 粉末と Al-Al₂O₃ 合金粉末からなる各種 UM 試料と BM 試料の降伏強度と均一伸びの関係

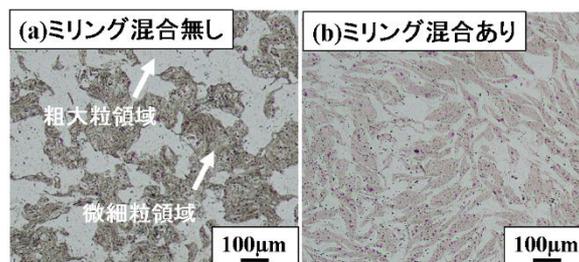


図 4 純 Al 粉末と Al-Al₂O₃SSS 粉末の体積比 1 対 1 混合粉末焼結体の (a) 焼結前ミリング混合を施していない試料と (b) 施した試料の光学顕微鏡写真

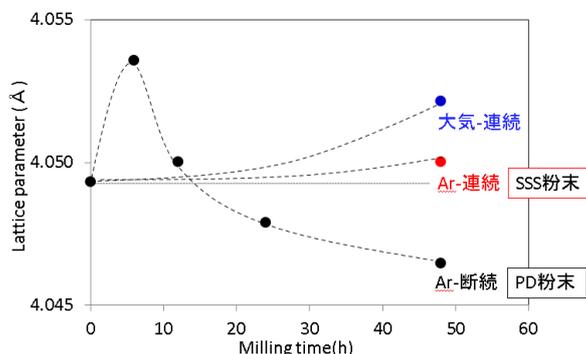


図 5 純 Al 粉末と Y₂O₃ 粉末の Ar-断続、Ar-連続、大気-連続 MA で作製した合金粉末の MA 時間に伴う Al 格子定数変化

Al-3wt% Al₂O₃と同様の傾向を示した。すなわち SSS 粉末が生成されたと考えられる。PD 粉末が作製される条件が MA 中に関与する酸素量が多いことであると考察し、より多い酸素量のもとで MA を行うために、大気雰囲気で行った。その結果、大気雰囲気の場合、Ar 雰囲気と比較して酸素量が多いが、窒素量も多いため MA 中に YN が生成したことが XRD により確認された。この YN 生成のために Y が消費され、Y₂O₃ 生成が少なくなったため、Y₂O₃ 生成のために使用されるはずの酸素量が減り、その代わりに固溶量が多くなったため、大気連続 MA48 時間後の格子定数は大きな値を示したと判断された。本粉末には Y₂O₃ のほかに YN も析出しているが、粒子分散状態の評価は今後の課題である。

機械的性質の評価は、Al に Y₂O₃ が分散している PD 粉末を用いた。図 6 に純 Al と Al-Y₂O₃PD 粉末を混合して作製した BM 試料の引張試験の結果から得られた降伏強度と均一伸びの関係を示す。比較として、各種 UM 試料の結果も示す。Al-3wt% Al₂O₃と同様に、焼結前にミリング混合を施すことにより、施さなかった場合と比較して高強度かつ高延性化されていることがわかる。その理由として、加工硬化率が増大したためであることも真応力 - 真ひずみ曲線から確認された。光学顕微鏡観察(図 7)から、粗大粒領域と微細粒領域が焼結前のミリング混合により微細分散され、粗大粒領域と微細粒領域の界面が増加していることがわかる。TEM 観察の結果、粗大粒は約 2 μ m、微細粒は約 300nm の BM 組織であることがわかった。また 1%の歪で引張変形を途中で停止したのち TEM 観察すると、粗大粒と微細粒の界面近傍の粗大粒の内部に転位が多数見られたが、微細粒には転位が見られず、粗大粒内部に GN 転位が導入されていると推察された。また、粗大粒内部の界面近傍に転位が見られるが、界面から離れると転位は少なくなっており、GN 転位が界面の変形の不一致を解消するために界面近傍に導入されていると推察された。

また、破断面の観察を SEM で行った。単に混合し、焼結前にミリング混合を施さなかった試料では、2 種類の大きさのディンプルが見られ、それぞれ粗大粒領域と微細粒領域が延性破壊したことを示していた。一方で、ミリング混合を施した場合、中間的なサイズのディンプルも多く見られた。このディンプルは、GN 転位が導入されたことで転位が密集した結果、ポイドが多数発生したために生成したと推察された。

以上の結果より、BM 組織において粗大粒と微細粒の界面を増やすことが、変形中の GN 転位導入につながり、強度延性バランスが改善される一つの要因であることが明らかとなった。一方で、局部伸びは低下する傾向が見られた。バイモーダル組織を持つ Al-Al₂O₃ の引張特性を調べた文献[1]において、局部伸びが優れた結果の報告があるが、この報告においては粗大粒がラメラ状に配向しており、それが亀裂進展を抑制したためであると推察される。均一伸びの増大とともに局部伸びの増大をめざす今後の 1 つの指針となると推察される。

<文献>

- [1] Y. N. Zan, Y. T. Zhou, Z. Y. Liu, G. N. Ma, D. Wang, Q. Z. Wang, W. G. Wang, B. L. Xiao, Z. Y. Ma, Materials and Design, 166 (2019) 107629.
 [2] Q. Zhao, L. Yu, Y. Liu, Y. Huang, Z. Ma, H. Lia, J. Wu, Mater. Sci. Eng. A, 680 (2017) 347–350.

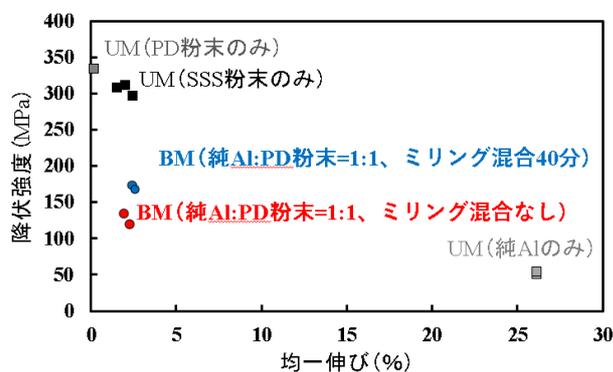


図 6 純 Al 粉末と Al-Y₂O₃ 合金粉末からなる各種 UM 試料と BM 試料の降伏強度と均一伸びの関係

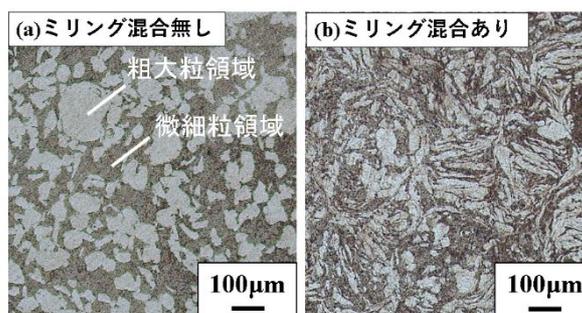


図 7 純 Al 粉末と Al-Y₂O₃PD 粉末の体積比 1 対 1 混合粉末焼結体の(a)焼結前ミリング混合を施していない試料と(b)施した試料の光学顕微鏡写真

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Tatsuaki Sakamoto, Tomoharu Mizuka, Shinya Shiga, Hiromichi Takebe	4. 巻 63
2. 論文標題 Formation of Particle-Dispersed Nanocomposite and Supersaturated Solid Solution by Mechanical Alloying of Al and Al ₂ O ₃ Powders	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 MATERIALS TRANSACTIONS	6. 最初と最後の頁 141-147
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2320/matertrans.MT-L2021016	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 内田万里子, 阪本辰顕, 武部博倫
2. 発表標題 メカニカルアロイング法による汎用金属をベースとしたハイエントロピー合金AlCuFeTiZnの作製
3. 学会等名 日本鉄鋼協会・日本金属学会 中国四国支部 鉄鋼第64回・金属第61回 合同講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 阪本辰顕, 安田若菜, 武部博倫
2. 発表標題 熱処理によるパイモーダル組織を有する鉄鋼材料の作製
3. 学会等名 日本金属学会秋期大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 阪本辰顕, 神野佑輔, 武部博倫
2. 発表標題 AlとY ₂ O ₃ のメカニカルアロイングによる粒子分散粉末と過飽和固溶体粉末の作製
3. 学会等名 日本金属学会春期大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 阪本辰顕, 武部博倫, 志賀信哉
2. 発表標題 粉末冶金法によるパイモーダル組織を有する分散強化 Al-Al2O3 の作製
3. 学会等名 日本金属学会秋期大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 阪本辰顕, 渡邊正浩, 志賀信哉
2. 発表標題 粉末冶金法によるパイモーダル組織を有する分散強化Al-Y2O3の作製
3. 学会等名 日本金属学会春期大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Tatsuaki Sakamoto, Mina Hamada, Hiromichi Takebe
2. 発表標題 Strength and ductility of near titanium alloys with bimodal grain size distribution fabricated via heat treatment
3. 学会等名 Thermec' 2023 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023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
---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------