

機関番号：11301

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2010

課題番号：21760548

研究課題名（和文） ソリッドアトマイズ法による形状記憶合金微粒子分散スマート構造材料の作製

研究課題名（英文） Preparation of structural smart materials embedded with shape memory alloy precipitates by solid-atomizing

研究代表者

山本 篤史郎（YAMAMOTO TOKUJIRO）

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：40334049

研究成果の概要（和文）：

TiNi 粉末を Al 中に分散させた母合金を作製し、時効熱処理を行わずに室温で鍛造・圧延などの単純な塑性加工を行ったところ、Al 母相中に高密度の Al<sub>9</sub>FeNi ナノ相が析出した。その析出メカニズムは分散粉末と Al 母相の間の混合エンタルピーによるもので、塑性加工により分散粉末近傍で局所溶解を生じた後、Al 相と Al<sub>9</sub>FeNi 相の共晶反応によって生じたと考えられる。

研究成果の概要（英文）：

High density of Al<sub>9</sub>FeNi nano-phase was precipitated in Al primary phase by simple plastic deformation, e. g. forging and rolling, of Al ingots embedded with TiNi powder at room temperature, without aging. Those nanoprecipitates were formed by eutectic reaction between Al and Al<sub>9</sub>FeNi phases after local melting in the vicinity of the embedded TiNi powder during plastic deformation, where local temperature elevation was induced by enthalpy of mixing of Al and embedded powder.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2010年度	1,600,000	480,000	2,080,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：材料工学

科研費の分科・細目：構造・機能材料

キーワード：ソリッドアトマイズ、マイクロSHS、アルミニウム合金、微粒子分散、塑性加工、局所溶解、混合エンタルピー、混合熱

## 1. 研究開始当初の背景

Al 合金の高強度化はジュラルミンの発見以降今日まで100年以上もの間、主に結晶粒微細化と時効析出により行われている。時効析出で転位の活動を抑制する強化法は特にAl合金で有効であるが、時効温度が200℃～300℃であるため析出物が200℃前後から粗大化しAl合金の強度が低下する。

従って、熱処理を用いずにナノ粒子を析出させることが出来れば、Al合金の耐熱強度が向上すると期待される。

さらに、析出するナノ粒子が形状記憶効果を有する、すなわち、マルテンサイト変態を生じる場合、ナノ粒子が母相に応力を与えるため、更なる高強度化が期待される。

## 2. 研究の目的

そこで、Al 中に金属粉末を分散させて母合金とし、母合金に単純な塑性加工を施し、Al 中でさらに細かくすることを目的とした。この手法で予想される金属粉末の微細化は次の三通りである。

(1) 金属粉末がそのまま機械的に粉碎され、細かくされた状態で Al 中に分散する。

(2) 金属粉末が Al 母材と反応し、塑性加工前に分散させた金属粉末と同じ相が細かくなって析出し Al 中に分散する。

(3) 金属粉末が Al 母材と反応し、塑性加工前に分散させた金属粉末と異なる相が細かくなって析出し Al 中に分散する。

本研究ではまず(1)の可能性を想定し、TiNi 形状記憶合金粉末を Al 母材に分散させた試料を鍛造・圧延した。

### 3. 研究の方法

サイズが数  $10\mu\text{m}$  の形状記憶合金 TiNi 粉末を Al 中に分散させた母合金を  $700^\circ\text{C}$  のマuffle 炉で作製した。作製した母合金を室温で鍛造あるいは圧延した。

鍛造・圧延前後の試料断面を走査電子顕微鏡で観察した。また、透過電子顕微鏡により鍛造・圧延後の試料観察を行った。機械的特性をマイクロピッカース試験器により評価した。

### 4. 研究成果

TiNi 粉末を Al 中に分散させた母合金の鍛造・圧延前の断面を走査電子顕微鏡で観察したところ、この段階では TiNi と Al の間に反応が生じた様子は観察されなかった。

図 1 は母合金を鍛造した試料の断面組織を走査電子顕微鏡で観察した様子である。Al 中に分散させた TiNi 粉末とはサイズが全く異なる白いコントラストを示す析出物が、試料全体に高密度に分布していた。析出物は粒状あるいは板状であると考えられる。析出物のサイズは数  $\mu\text{m}$  のものもあるが、多くはサブ  $\mu\text{m}$  のオーダーであった。

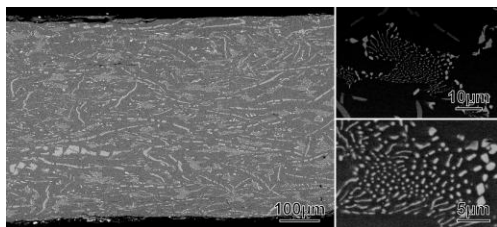


図 1 Al 母材中に TiNi 粉末を分散させた母合金を鍛造した試料の断面。

図 2 は母合金を圧延した試料の断面を走査電子顕微鏡で観察した様子である。この試料中には母相である Al 相と白いコントラストを示す析出物がラメラ状の組織を形成しており、まるで液体から共晶反応により生じる組織と類似していた。

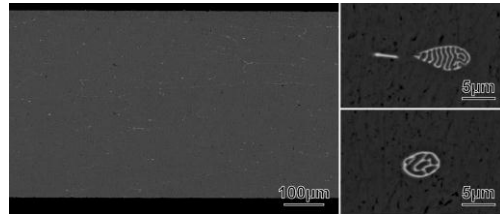


図 2 Al 母材中に TiNi 粉末を分散させた母合金を圧延した試料の断面。

サブ  $\mu\text{m}$  の析出物の組成分析は走査電子顕微鏡で行うことは困難なので、透過電子顕微鏡観察により析出物の相同定を行った。図 3 は母合金を圧延した試料の透過電子顕微鏡観察結果である。エネルギー分散型分光器による組成分析の結果、析出物の組成は  $\text{Al}_{88.61}\text{Fe}_{1.18}\text{Ni}_{10.19}\text{Ti}_{0.01}$  であった。また、電子回折実験により格子定数を求めた結果、析出物は  $\text{Al}_9\text{FeNi}$  相であることが分かった。なお、 $\text{Al}_9\text{FeNi}$  析出物の周囲の Al 相中には Ti が  $0.01\text{at.}\%$  しか含まれていなかった。

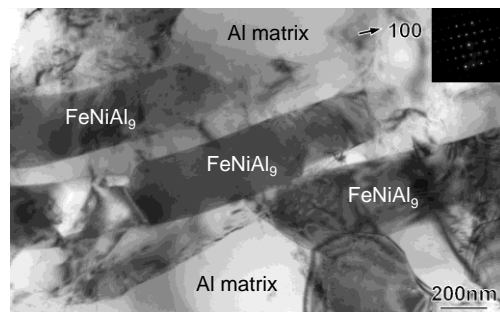


図 3 Al 母材中に TiNi 粉末を分散させた母合金を圧延した試料の透過電子顕微鏡像。

本実験では、TiNi 粉末を Al 中に分散させた母合金を用いているにもかかわらず、析出物に Fe が含まれている。これは、実験に用いた Al 板を圧延により作製する過程や TiNi 粉末に混入していたものと考えられる。一方、TiNi 粉末中に約  $50\text{at.}\%$  含まれている Ti はナノ粒子ならびにその近傍の Al 中でほとんど検出されなかった。すなわち、TiNi 粉末中の Ti は鍛造・圧延による  $\text{Al}_9\text{FeNi}$  相析出に伴い、 $170\mu\text{m}\sim 340\mu\text{m}$  の長距離を一瞬の間に移動して、 $0.01\text{at.}\%$  まで希釈された。この高速

なTi原子の拡散は、Ti原子がAl中に拡散したのではなく、まるでTiNi粉末近傍で局所的に溶解して対流や流動により移動したことを示唆している。

この他に局所溶解を示唆する結果として、図2で示した母合金を圧延した試料のAl母相とAl<sub>9</sub>FeNi相が成すラメラ状の組織がある。図4はAl-Fe-Ni三元系平衡状態図のAl相近傍の垂直断面図を模式的に示したものである。この組成領域では、Al相とAl<sub>9</sub>FeNi相は共晶反応を示す。塑性加工中にTiNi粉末近傍で局所溶解が生じると仮定する。局所溶解が生じると、溶解後に周囲から冷却が始まる。局所溶解した領域の組成が図中のC<sub>2</sub>で示す場合、局所溶解領域の外側にAl<sub>9</sub>FeNi相がまず析出して外殻を形成し、更に冷却が進むとAl<sub>9</sub>FeNi相外殻の内側にAl相とAl<sub>9</sub>FeNi相の共晶組織が形成される。ここで示した状態図は熱力学的に平衡状態が保たれて冷却が遅い場合のものであるが、局所溶解が急冷される非平衡状態でもほぼ問題なく利用できると思われる。

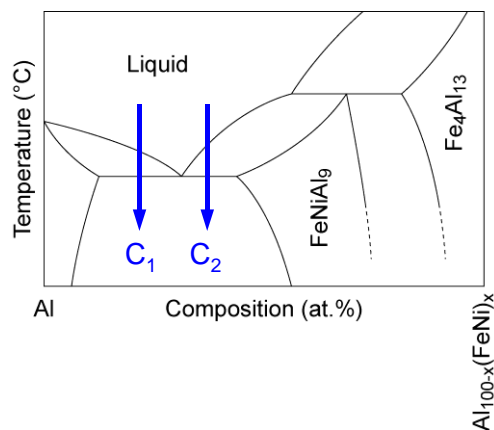


図4 Al-Fe-Ni三元系平衡状態図をAl相近傍における垂直断面図(模式図)。

TiNi相は塑性加工によってアモルファス化し易いという特徴を有する。従って、塑性加工中の局所溶解はTiNi粉末を用いたことにより発生した可能性がある。そこで、Ni粉末をAl母材中に分散させて母合金を作製し、鍛造したところ、TiNi粉末の場合と同様にAl<sub>9</sub>FeNiナノ相が析出した。この実験はまだ追試を行っている段階であるが、これまでの追試の結果から、本研究で見出した塑性加工中の局所溶解現象はTiNiに限らず、Alとの混合エンタルピーが大きなNi粉末でも生じることが明らかになった。現在、FeやCuなどの粉末についても塑性加工中の局所溶解が発生していないか調査中である。

最後に、TiNi粉末をAl中に分散させた母合金を鍛造したAl<sub>9</sub>FeNiナノ相を析出させた試料と、粉末を混ぜずに同じ方法で作製した

母合金を鍛造した試料についてマイクロビッカース試験器でビッカース硬度を測定したが、今までのところ際だった差が見られていない。試料の断面を観察すると試料によってAl<sub>9</sub>FeNiナノ相の析出状態に個体差があった。機械的特性評価のためには、今後、Al中に金属粉末を確実に分散させる方法を見出して、定量的な実験を行うことが重要である。

## 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7件)

(1)

Precipitation of the ZrCu B2 phase in Zr<sub>50</sub>Cu<sub>50-x</sub>Al<sub>x</sub> (x = 0, 4, 6) metallic glasses by rapidly heating and cooling,

T. Yamamoto, Y. Yokoyama, T. Ichitsubo, H. Kimura, E. Matsubara and A. Inoue, Journal of Materials Research, **25** (2010) 793-800.

査読有り。

(2)

Double-stage glass transition in a metallic glass,

D. V. Louzguine-Luzgin, I. Seki, T. Yamamoto, H. Kawaji, C. Suryanarayana and A. Inoue,

Physical Review B, **81** (2010) 144202(1-6).

査読有り。

(3)

Measurement of crystallization temperature of Pd-based amorphous alloy thin film by energy dispersive X-ray reflectometry,

T. Yamamoto, K. Hayashi, K. Suzuki, M. Ito, H. Kimura and A. Inoue,

Transactions of the Materials Research Society of Japan, **34** (2009) 627-629.

査読有り。

(4)

Phase transition in Ti<sub>50</sub>Ni<sub>44</sub>Fe<sub>6</sub> studied by x-ray fluorescence holography,

W. Hu, K. Hayashi, T. Yamamoto, N. Hoppo, S. Hosokawa, T. Terai, T. Fukuda, T. Kakeshita, H. Xie, T. Xiao and M. Suzuki,

Physical Review B, **80** (2009) 060202(1-4).

査読有り。

(5)

Ni-Rich Bulk Metallic Glasses with High Glass-Forming Ability and Good Metallic Properties,

Y. Zeng, N. Nishiyama, T. Yamamoto and A. Inoue, *Materials Transactions*, **50** (2009) 2441-2445.  
査読有り.

(6)  
Crystallization Behavior and Structural Stability of  $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$  Bulk Metallic Glass,  
S. Zhang, T. Ichitsubo, Y. Yokoyama, T. Yamamoto, E. Matsubara and A. Inoue, *Materials Transactions*, **50** (2009) 1340-1345.  
査読有り.

(7)  
高速加熱による  $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$  金属ガラスの結晶化,  
張碩, 市坪哲, 松原英一郎, 横山嘉彦, 山本篤史郎,  
*材料*, **58** (2009) 205-208.  
査読有り.

[学会発表] (計5件)

(1)  
形状記憶合金オーステナイト単結晶の内部組織

山本篤史郎, 林好一, 宍戸統悦  
原子分解能ホログラフイーによる中距離局所構造のサイエンス (原子分解能ホログラフイー研究会ワークショップ)

2010年11月12日

東北大学金属材料研究所

(2)  
TiNi 粉末を混合した Al 材の塑性加工によるナノ粒子 Al 分散材作製

山本篤史郎, 木村久道, 井上明久  
日本金属学会 2010 年秋期 (第 147 回) 大会  
2010 年 9 月 26 日  
北海道大学

(3)  
新規な強加工一ソリッドアトマイズ法一によるナノ粒子分散 Al 材作製

山本篤史郎, 木村久道, 井上明久  
日本金属学会 2010 年春期 (第 146 回) 大会  
2010 年 3 月 29 日

筑波大学筑波キャンパス

(4)  
急速加熱・冷却により Zr 基金属ガラス中に析出する B2 相と C11<sub>b</sub> 相の格子定数

山本篤史郎, 横山嘉彦, 市坪哲, 木村久道, 松原英一郎, 井上明久

日本金属学会 2009 年秋期 (第 145 回) 大会  
2009 年 9 月 16 日  
京都大学吉田キャンパス

(5)  
X線反射率による Pd 基アモルファス合金薄膜の結晶化温度測定  
山本篤史郎, 林好一, 鈴木宏輔, 伊藤正久, 木村久道, 井上明久  
埋もれた界面の X線・中性子解析に関するワークショップ 2009

2009 年 7 月 13 日

筑波大学東京キャンパス

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
出願年月日:  
国内外の別:

○取得状況 (計0件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
取得年月日:  
国内外の別:

[その他]

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

山本 篤史郎 (YAMAMOTO TOKUJIRO)  
東北大学・金属材料研究所・助教  
研究者番号: 40334049

### (2) 研究分担者

( )  
研究者番号:

### (3) 連携研究者

( )  
研究者番号: