

令和 3 年 6 月 16 日現在

機関番号：13904

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15322

研究課題名（和文）高圧相の自由エネルギー・機械的安定性に基づく新規組織制御手法の確立

研究課題名（英文）Development of new method to control microstructure through tailoring mechanical stability and free energy of high pressure phase

研究代表者

足立 望（Adachi, Nozomu）

豊橋技術科学大学・工学（系）研究科（研究院）・助教

研究者番号：00758724

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）：鉄などに代表される金属材料は、熱処理などで生じる相変態を利用した組織制御を通じて特性が制御されている。チタンや鉄など、一般的に広く用いられている金属元素の多くは、地殻奥深くなどのような圧力が非常に高い特殊環境において、大気圧とは異なる特殊な結晶構造（高圧相）に相変態する。従って、高圧相を活用した新たな組織制御を通じて新規な材料が創製できる可能性がある。本研究では、高圧環境でのみ存在する高圧相を常温・大気圧における活用を実現するために、高圧相をより勘弁に得るための製造プロセスや合金設計指針を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、これまでに実用材料として活用されていなかった高圧相を構造材料として活用するために、高圧相を大気圧化で安定的に存在させるための加工条件を詳細に明らかにするとともに、合金元素の添加により高圧相の安定度を制御できることを示した。これは適切な製造プロセスや合金設計を検討することによって、高圧相を活用した、新たな機能・特性を有する金属材料が新規に開発できる可能性を示している。実用化に結びつけるためには、より詳細な研究が必要であるが、将来の材料技術の発展に有益な成果が得られ、社会的な意義は大きい。

研究成果の概要（英文）：Properties of metallic materials such as steel have been typically controlled by tailoring microstructure through thermally induced phase transformation. Many of metallic elements such as iron and titanium transforms into a high-pressure phase having special lattice structure different from the structure at ambient condition under very high atmospheric pressure. If utilization of high-pressure phase for microstructure control become possible, new metallic materials can be developed. In order to make the utilization of high-pressure phase under ambient condition possible, the production methods and alloy design have been systematically investigated in this study.

研究分野：金属材料学

キーワード：チタン ジルコニウム 高圧相 相変態

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

純 Zr および純 Ti は、圧力温度状態図に示される様に、常温・常圧では HCP 構造の相を取り(常圧相)、温度上昇に伴って BCC 構造の相に熱誘起相変態する。さらに、純 Zr、純 Ti は、圧力の変化によっても相変態する(圧力誘起相変態)ことが知られている。高圧相は純 Zr および純 Ti における高圧相の一つとしてよく知られており、純 Zr においては圧力が 3 GPa に達すると相から相へ無拡散変態する(純 Ti においては 2 GPa)。相は、さらなる圧力の上昇により数十 GPa の圧力に達すると高圧相へとさらに無拡散変態する(純 Zr : 35 GPa, 純 Ti : 140 GPa)ことが過去の研究から明らかになっている。上述の Zr や Ti に加えて Fe など、構造材料として利用されている金属の多くが高圧相を有している。熱誘起の相変態である鉄鋼材料におけるマルテンサイト変態に代表される様に、相変態は、金属材料の特性制御において重要な要素である。純 Zr、純 Ti における相はその結晶構造の複雑さから高い強度を有すると予想され、高圧相については、すべり系の数から延性に富むことが認知されている BCC 構造である。従って、高圧相を効果的に利用することができれば、高圧相を利用した新たな材料創製が実現する可能性がある。しかしながら、高圧相は、圧力を除荷する過程で常圧相に再び変態し、常圧で残存しないことから、自然界においては地球地殻深さ数十～数百 km の超高压環境でのみ存在し得る相であるため、構造材料としての適用は既存技術では不可能である。

受給者は、これまでの研究により、純 Zr および純 Ti に対して高圧下でねじり加工を施す事によって、高圧相が常温・常圧でも残存することを明らかにした。さらに、高圧下ねじり加工により、高圧相に加えて、超高压で形成する高圧相も常温・常圧で安定化する可能性も指摘されている。現状では、高圧下ねじり加工や shock loading などのような高圧を付与しながら加工を加える特殊な機械によってのみ高圧相の安定化が報告されており、実用化には適さない。従って、将来的に高圧相・相を利用した組織制御を実用材料に適用するためには、高圧相の安定化挙動の詳細な調査から、高圧相の安定化の支配因子を明らかにすることによる加工方法の最適化や、高圧相の安定化を促進する合金設計(高圧相の自由エネルギー制御)を通じて、汎用加工プロセスにおいても高圧相の形成を制御可能とする手法の提案が必要である。

### 2. 研究の目的

本研究では、Ti および Zr における高圧下加工により実現する高圧相の安定化に着目し、高圧相の安定化に及ぼす加工因子(圧力・ひずみ量)の影響を調査することで、高圧下ねじり加工による相の安定化挙動を調査した。さらに、高圧相の安定化の可能性についても透過型電子顕微鏡を用いることで詳細に検討した。また、純 Ti における相の安定化におよぼす添加元素の影響を調査することで、合金化による高圧相安定化の促進について検討を行った。

さらに、本研究の過程で、純 Ti において、メカニカルボールミリングを施すことで、状態図上には無い FCC 相が安定化することが明らかになった。これは、上述した高圧相と同様に、これまでにない新たな相を活用した材料創製に繋がる重要な成果である。従って、本研究では、当初計画に追加して、純 Ti における FCC の安定化挙動についても調査することを目的とした。

### 3. 研究の方法

本研究では、高圧相の安定化挙動の調査に HPT 加工を用いた。HPT 加工は、円板状試料を上下の治具で挟み込み、数 GPa の高圧を負荷しながら下治具を回転させることでねじり加工を付与する塑性加工技術である。HPT 加工は、加工の前後で試料の形状が変化しない形状不変加工であることが一つの特長である。これは、加工に伴って試料形状が薄膜化し、次第に加工が困難になる圧延等の一般的な加工方法と異なり、試料に導入可能なひずみ量に上限が無いことを意味する。また、下治具の回転によってひずみを付与するため、試料に付与するひずみ量を下治具の回転回数を変えることで容易に定量的に制御可能である。すなわち、HPT 加工は、純 Ti や純 Zr を高圧相に相変態させた状態で、付与するひずみ量を定量的に制御することが可能である。従って、本研究では、高圧相・相の安定化挙動の調査に HPT 加工を用いた。

供試材は、純 Ti および純 Zr とした。高圧相の安定度におよぼす影響の調査には、工業用純 Ti を用いた。純 Ti の製造プロセスにおいて、Fe および O は Ti の精錬時に不可避免的に含まれる元素であるが、O は常圧相である相安定化元素として、Fe は Ti の高圧相の一つである相安定化元素として知られている。また、両者は比較的安価に添加できる元素であることから、高圧相の安定度を制御することが可能な元素と期待される。本研究では、種々の量 Fe、O を添加した試料を用意し、純 Ti における相安定化挙動と比較することで、Fe、O の影響を調査した。

FCC 相の安定化については、供試材を純 Ti 粉末とし、種々のメカニカルボールミリング(MM)条件で加工を行うことによって、FCC 相の安定化挙動を調査した。MM においては、加工の進行とともに、粉末が容器壁面に凝集することで、加工が付与されなくなる問題が生じる。凝集の問題

を解消するため、本研究では、凝集緩和剤 (NaCl あるいはステアリン酸) を添加して MM を行った。

#### 4. 研究成果

##### 4. 1. 高圧 相・ 相の安定化におよぼす圧力およびひずみ量の影響

圧力の影響については、高圧 相へ相変態しない 1.5 GPa から最大 10 GPa まで負荷圧力を変化させて調査した。その結果、高圧相の安定化の実現には、純 Ti では、2.0 GPa、純 Zr では 3.0 GPa より大きい加工圧力が必要なが分かった。この閾圧力は、常圧相が高圧 相へ相変態する圧力に対応している。この結果は、加圧により 相変態を生じさせた後に、相内部にねじり加工により格子欠陥を高密度に導入する事が高圧相の安定化に重要であることを示している。相から 相へ無拡散変態する際の経路が遮断され、逆変態に要するエネルギーが増大したことに起因すると推察される。HPT 加工を施した純 Ti の示差走査熱量測定において、安定化した高圧 相は、約 150 で常圧 相に逆変態した。この傾向電気抵抗率の温度依存性からも確認されている。圧力変化にともなう常圧相-高圧相への相変態は、無拡散変態で生じるにも関わらず、HPT 加工により安定化した 相の 相への逆変態温度の昇温速度依存性 (Kissinger の式) から求めた逆変態の活性化エネルギーは大きく、相変態が拡散律速で生じていることが示唆された。これは、HPT 加工により、相から 相への無拡散変態の活性化エネルギーが増大し、相変態機構が拡散変態に変化したことを示している。以上の結果から、高圧 相の安定化は、高圧 相の状態ではひずみを導入し 相内に格子欠陥を多量に蓄積することで、相から 相へ無拡散変態する経路が遮断され、相から 相への相変態の活性化エネルギーが増大したことによると考えられる。

高圧 相の安定化に加えて、高圧 相の HPT 加工による安定化についても検討を行った。純 Ti における高圧 相への相変態は 100 GPa を超える非常に高い圧力を必要とするため検証が難しい。従って、比較的低い圧力で高圧 相への相変態が生じる純 Zr を試料として用いた。海外の研究グループによって、高圧 相の安定化の可能性が X 線回折プロファイルを根拠して指摘されているが、その信憑性には疑問がある。その理由として、高圧 相はその構造の内部に BCC 構造を含んだ超格子構造を有している点にある。すなわち、高圧 相と高圧 相の格子定数は同一であり、一般的な相同定手法である X 線回折では、すべての高圧 相の回折ピーク位置は高圧 相の回折ピーク位置と完全に一致する。本研究では、HPT 加工による高圧 相の安定化を示す明確な証拠を原子分解能を有する STEM による直接観察によって得ることに成功した。さらに、高圧 相と高圧 相の結晶方位関係を実験的に測定することに成功した。興味深い結果として、相の安定化は、相変態圧力である 35 GPa よりも非常に低い 5 GPa の圧力下で加工した試料において観察され、相の安定化とは傾向が異なる点にある。この傾向については、本研究で得られた結晶方位関係から推察される 相から 相への相変態機構から考察した。本成果は、本報告書執筆時点で論文化が進行中であり、近日中に投稿予定である。

##### 4. 2. メカニカルボールミリング (MM) による FCC 構造形成挙動

純 Ti に対して凝集緩和材を添加し、MM を施した結果、FCC 相の形成が認められ、MM 時間の上昇に伴い、FCC 相の総割合は増加した。この傾向から、FCC 相の形成・安定化には、Ti 中に導入されるひずみ、すなわち格子欠陥が重要な役割を果たしていることが推察される。TEM 観察により形成した FCC 相の組織観察を行った結果、HCP 構造中に積層欠陥が含まれていることが分かった。HCP 構造は部分転位の形成により積層欠陥が生じ、その内部で FCC 構造となる。従って、MM 中の高速変形により HCP 構造中に積層欠陥が多数形成することで、次第に FCC 相の相割合が MM 時間の上昇とともに増加した可能性がある。

また、FCC 相の形成は、凝集緩和材がステアリン酸 ( $C_{18}H_{36}O_2$ ) の場合に認められ、NaCl では形成が認められないことから、凝集緩和材の構成元素も FCC 相を有する Ti の形成・安定化に影響していることが明らかになった。これは、MM 中にステアリン酸が分解し構成元素である炭素・水素・酸素のいずれかの元素が MM により Ti に強制固溶し、積層欠陥エネルギーを低下させることで、FCC 相の形成を促進した可能性が考えられる。一方で、炭素や酸素は、Ti と FCC 構造の化合物を形成することも知られており、これらの化合物の格子定数は、本研究で得られた FCC 構造のそれと酷似している。従って、得られた FCC 相は、TiC のような化合物である可能性も考えられる。

本研究により、種々の凝集緩和材を用いた MM により、MM 中の Ti の相変態挙動が明らかとなった。その結果、凝集緩和材を目的に応じて適切に選択する事によって、得られる相を制御可能であることが分かった。一方で、現在得られている実験結果からは、FCC 相の形成メカニズムは定かではない。この点については、今後より詳細な研究を実施してゆく予定である。

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 1件/うちオープンアクセス 0件）

|  |                         |
|--|-------------------------|
| 1. 著者名<br>Tejeda-Ochoa A., Kametani N., Carreño-Gallardo C., Ledezma-Sillas J.E., Adachi N., Todaka Y., Herrera-Ramirez J.M. | 4. 巻<br>374             |
| 2. 論文標題<br>Formation of a metastable fcc phase and high Mg solubility in the Ti-Mg system by mechanical alloying             | 5. 発行年<br>2020年         |
| 3. 雑誌名<br>Powder Technology  | 6. 最初と最後の頁<br>348 ~ 352 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）<br>10.1016/j.powtec.2020.07.053  | 査読の有無<br>有              |
| オープンアクセス<br>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<br>該当する            |

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>亀谷長諒, Armando Tejeda Ochoa, 四元翔太, 戸高義一, 足立望, 光原昌寿, Jose Martin Herrera Ramirez, Jose Gerardo, Cabanas Moreno |
| 2. 発表標題<br>Ti-Mg固溶体の相変態挙動に及ぼす凝集緩和剤の影響   |
| 3. 学会等名<br>日本金属学会 第166回春期講演大会   |
| 4. 発表年<br>2020年   |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>亀谷長諒, 四元翔太, 戸高義一, 足立望                      |
| 2. 発表標題<br>メカニカルアロイニングを施したTi-Mg合金における相変態に及ぼすステアリン酸の影響 |
| 3. 学会等名<br>軽金属学会東海支部 ポスター講演会                          |
| 4. 発表年<br>2019年                                       |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

豊橋技術科学大学 材料機能制御研究室ホームページ  
[http://martens.me.tut.ac.jp/research\\_map](http://martens.me.tut.ac.jp/research_map)  
[https://researchmap.jp/n\\_adachi](https://researchmap.jp/n_adachi)

6. 研究組織

|  | 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号) | 所属研究機関・部局・職<br>(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 |
|---------|---------|
|---------|---------|