

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 5 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360281

研究課題名(和文)次世代電子顕微鏡を用いたオメガ変態の実次元マルチスケール解析

研究課題名(英文)Multi-scale analysis of omega transformation using novel microscopy techniques

研究代表者

西田 稔(Nishida, Minoru)

九州大学・総合理工学研究科(研究院)・教授

研究者番号：90183540

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,000,000円、(間接経費) 4,500,000円

研究成果の概要(和文)： β -Ti, Zr合金における変態について以下の項目を調査した。1. 焼入, 時効 相の結晶学的特徴。2. 焼入, 時効 相の実次元解析。3. 相の結晶学的特徴と形態に及ぼす材料学的諸因子の検討。4. 変態の機構解明。5. 変態と熱弾性マルテンサイト変態の前駆現象との関連性。

特筆すべき成果として, 収差補正HAADF-STEM法により 相を単位胞内のダンベル構造の可視化に成功した。また, ダンベル構造の原子変位 u の測定を行い, マトリックス近傍から内部に向かって0.5から0.67の間で緩やかに変動することを示した。さらに, 3D トモグラフィーの結果に基づき 相の形態と生成機構の関係を考察した。

研究成果の概要(英文)：Following five unsolved problems in omega transformation in beta-Ti and Zr alloys were investigated; crystallographic difference between athermal and isothermal phases, real dimensional analysis of athermal and isothermal phases, effect of metallurgical factors on morphology and crystallography, transformation mechanism and relation between omega transformation and precursor phenomena of thermomechanical transformation.

We succeeded in direct observation of the characteristic atomic arrangement with dumbbell structure in athermal and isothermal omega-phases beta-Ti and Zr alloys by high-angle annular dark field scanning transmission electron microscopy. The relative atomic displacement in the dumbbell structure was quantitatively estimated. The displacement gradually increased from 0.5 at the inner region of omega to 0.67 at omega/beta interface. The relation between transformation mechanism and each of omega morphologies has been also discussed on the basis of 3D tomography.

研究分野：金属物性

科研費の分科・細目：5401

キーワード：相変態 β -チタン合金 β -ジルコニウム合金 トモグラフィー 収差補正走査透過電子顕微鏡
高角散乱環状暗視野像 チャネリングコントラスト 結晶学

1. 研究開始当初の背景

β -Ti 合金は Ti の高い生体適合性、耐食性、低弾性(人骨に近いヤング率)・高強度等の特性を持つため生体用金属材料の第一候補となっている(新家光雄: までりあ, 46 (2007) 198-202). さらに適切な組成範囲にある β -Ti 合金は β - α 熱弾性 M 変態によって形状記憶効果・超弾性を示すため、これまで生体用形状記憶・超弾性合金の代表でありながら Ni の毒性への懸念が払拭できない Ti-Ni 合金の代替として有望視されている(宮崎修一: までりあ, 46 (2007) 171-174, 山内清: までりあ, 49 (2010) 153-156). しかし, β -Ti 合金の実用化を阻害する大きな要因の一つにオメガ(ω)変態がある. ω 変態は Ti や Zr に V, Cr, Fe, Nb, Mo 等の β 安定化元素を添加した合金において容易に起こる. ω 相はその生成過程によって非等温(焼入) ω 相と等温(時効) ω 相, さらには応力誘起 ω 相に分けられる. とりわけ, 時効 ω 相は β -Ti 合金を著しく脆化させるため, 忌避されてきた. 金属材料の相変態は, 構成原子の拡散を伴う「拡散型変態」と, 互いに連携を保ちながら広範囲にせん断変位が一樣に起こる「無拡散型(マルテンサイト, 以下 M と略記)変態」に大別できる. この意味において焼入 ω 相と応力誘起 ω 相は β (bcc) 相の隣接する 2 枚の $\{111\}$ 面が接近して三方晶の ω 相に変態するため, 原子の連携範囲は限定されるものの M 変態に類似した現象とも言える. 一方, 時効 ω 相は拡散型変態と M 変態の中間的な位置づけ, すなわち, マッシュあるいはベイナイト変態的要素を持つと考えられている. また, 時効 ω 相の生成以前に原子の拡散が起こるような状態であれば, 溶質原子の濃淡化による 2 相分離, すなわち, スピノーダル分解に類似した現象が先行し ω 相の生成に至る可能性もある. このように ω 変態は変態機構に関して多様な特徴を持ち, 金属物性学の分野において非常に興味深い現象であり 1950~80 年代にかけて多くの研究が実施されたが (B. S. Hickman: J. Mater. Sci., 4 (1969) 554-563, 西山善次: 日本金属学会報, 14 (1975) 499-512, 飛田守孝, 助台栄一: 日本金属学会報, 26 (1987) 887-895), 実用的観点からは機械的性質を損なうため, 形状記憶・超弾性の素過程である熱弾性 M 変態に比べ国内外の研究者人口も少なく, 本質的な理解は得られていないままである.

以上の背景から本研究では, β -Ti 合金において不可避な現象である ω 変態の本質を 3D トモグラフィー, HAADF-STEM, FE-SEM 等の次世代電子顕微鏡法によって結晶学と材料組織学の観点から解明し, さら

に, 得られた結果に基づき ω 変態の制御による材料機能の創出の可能性を探ることを目的とする.

2. 研究の目的

金属物性分野の主要な研究課題である相変態現象の中でも多様な特徴を持つ β -Ti, Zr 合金における ω 変態について以下の 5 項目を調査した.

- (1) 焼入, 時効 ω 相の結晶学的特徴.
- (2) 焼入, 時効 ω 相の実次元解析.
- (3) ω 相の結晶学的特徴と形態に及ぼす材料学的諸因子の検討.
- (4) ω 変態の機構解明.
- (5) ω 変態と熱弾性マルテンサイト変態の前駆現象との関連性.

3. 研究の方法

研究目的に掲げた 5 つの項目のうち, 項目 1 については, ω 相単位胞内に内包される原子の相対的關係を HAADF-STEM によって調査した. 項目 2 については, 数種類の β -Ti および Zr 合金に生成する ω 相の形態を 3D トモグラフィー観察した. 項目 3, 4 については, 項目 1, 2 の結果を基に解析を行った. 項目 5 については, Ti-Ni 及び Cu 系形状記憶合金の高温相の電子回折パターンに現れる ω 相に類似した散漫散乱の成因を調査した.

4. 研究成果

(1) 焼入, 時効 ω 相の結晶学的特徴

Ti-Nb, Ti-Fe および Zr-Nb 合金の焼き入れおよび時効 ω 相を収差補正 HAADF-STEM 観察し, 単位胞内に内包されるダンベル構造の可視化に成功した. さらに Ti-Fe 合金においては β , ω , α の 3 相共存状態と相互の方位関係を原子レベルで捉えることに成功した(図 1).

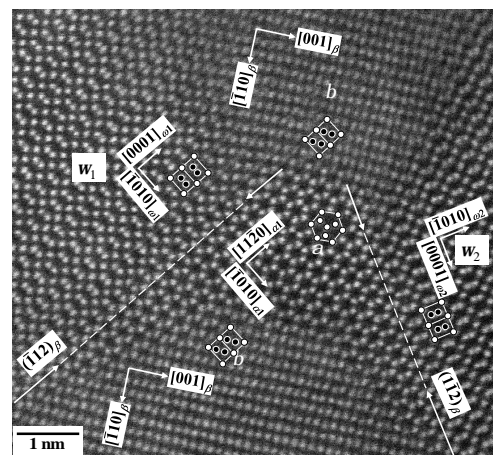


図 1 Ti-Fe 合金時効材における β , ω , α の 3 相共存を示す HAADF-STEM 像.

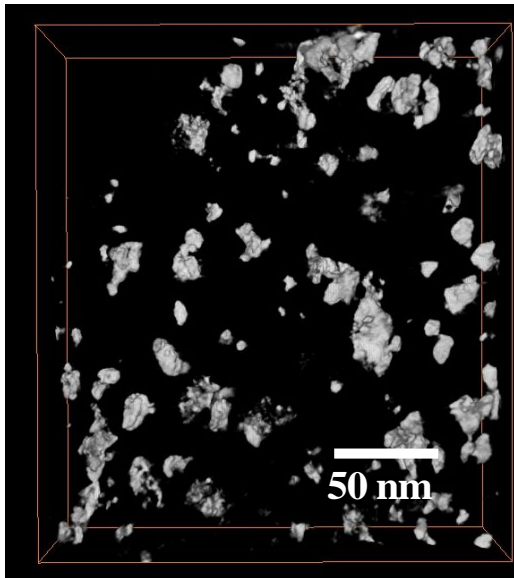


図2 Zr-Nb 合金急冷材に生成した焼入 ω 相の 3D 再構成像

(2) 焼入, 時効 ω 相の実次元解析

3D トモグラフィーによる形態観察の結果, 上記 3 種のいずれの合金においても焼入 ω 相は不規則形状であった. 一例として図 2 に Zr-Nb 合金急冷材に生成した焼入 ω 相の 3D 再構成像を示す. 一方, 時効 ω 相は各々の合金系に特有の形状が観察された. Ti-Nb 系合金では紡錘形, Ti-Fe 合金では立方体, Zr-Nb 合金では不定形塊状であった. また, 後者 2 つの ω 相においては β 母相の $\{112\}$ に沿った分裂が観察された.

また, チャネリングコントラストを活用することにより FE-SEM によっても ω 相を可視化できることを見出した.

(3) ω 相の結晶学的特徴と形態に及ぼす材料学的諸因子の検討

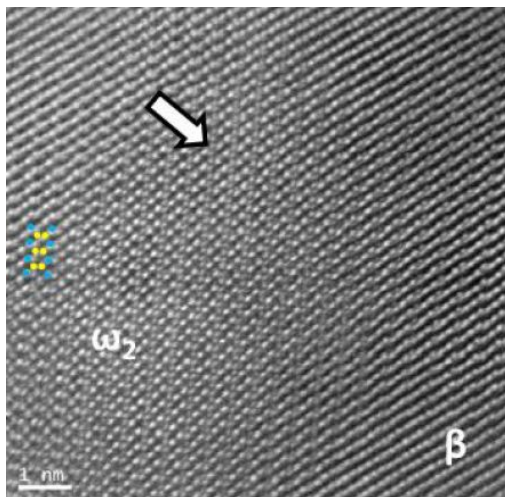


図3 ω 相内に観察された特異構造(矢印で示す原子カラム列).

項目 1 において得られた HAADF-STEM により ω 相に特徴的なダンベル構造の原子変位 u の測定を行った. まず, マルチスライスシミュレーションを用いて, $u = 0.500(1/2) : \text{hcp}$ 構造から $0.667(2/3) : \text{bcc}$ 構造まで変化させた u に対する HAADF 像の計算を行い, u の変動が 0.01 程度であれば測定できることを示した. その結果 u は β マトリックス近傍から内部に向かって緩やかに変動することが知られた. 例えば, Ti-15Nb-3Mo (原子%)合金では, 焼入れ ω 相と時効 ω 相のいずれにおいても中央部のダンベル構造は一様であり, 時効処理が ω 相内部の原子位置に及ぼす熱処理条件の影響は少ないと判断された. 一方, ω/β 界面においては, u は ω 相内部から界面にかけて 0.50 から 0.67 へとなだらかに連続的に変位していることがわかった. さらに, 焼入れ ω 相と時効 ω 相のいずれにおいても原子位置が連続的に変位している領域の大きさに違いは見られなかった. すなわち, ω 相は全体が同じ u を有しておらず, ω 相と β マトリックス相との間に存在するひずみや応力を緩和するために, その構造を徐々に変化させ β 相に近づくことが示唆された.

また, ω 相中にその構造からは想定できない特異なコントラストを持つ部分が存在することを発見した. マルチスライスシミュレーションの結果, このコントラストは試料方位のずれや別の相の重なりなどから起こりうるアーティファクトではなく, この位置に原子がない状態では現れず, ω 相の原子位置とは異なる新たな結晶構造が存在する可能性があることを示す興味深い結果が得られた (図 3).

(4) ω 変態の機構解明

3D トモグラフィーと HAADF-STEM 観察より, ω 相の形態が紡錘状の場合, β 相の $\{111\}$ 面の $\langle 111 \rangle$ への Collapse, 立方体, 塊状の場合, β 相の $\{111\} \langle 112 \rangle$ へのせん断によって生成することを支持する結果が得られた.

(5) ω 変態と熱弾性マルテンサイト変態の前駆現象との関連性.

電解研磨法で作製した Ti-Ni 合金薄膜の電子回折パターンには ω 相に類似した散漫散乱が観察された. しかし, 薄膜表面をイオンミルによって仕上げると散漫散乱の強度が著しく低下した. これらの現象は Cu 系形状記憶合金においても認められた. 従って, 熱弾性マルテンサイト変態の前駆現象との関連性を議論する前に, 散漫散乱の発現に及ぼす薄膜作製法の影響を調査すべきであるとの結論に至った.

(6) 総括

項目(1)~(4)については解析という観点からは概ね当初の目的を達成することができた。これらの成果については投稿論文を準備中である。しかし、 ω 相の形態制御、組成軸や時間軸を加えた実次元解析、材料機能向上への応用については大きな進展を得ることはできなかった。また、項目(5)については今後の課題とする。

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 1 件)

1. E. Okunishia, T. Kawai, M. Mitsuhara, S. Farjami, M. Itakura, T. Hara, M. Nishida, HAADF-STEM studies of athermal and isothermal ω -phases in β -Zr alloy, J. Alloys and Compounds, 577S (2013) S713-S716. doi:10.1016/j.jallcom.2011.12.115
査読有

[学会発表](計 9 件)

1. 吹留佳祐, 奥西栄治, Sahar Farjami, 光原昌寿, 板倉賢, 西田稔, HAADF-STEMを用いた β -Ti 合金における ω 相の観察, 日本金属学会 2013 年秋期(第 153 回)大会, 2013 年 9 月 17 日, 金沢大学優秀ポスター受賞
2. E. Okunishi, T. Kawai, M. Mitsuhara, M. Nishida, HAADF-STEM studies of athermal and isothermal ω -phases in Ti and Zr alloys, 5th International conference on Recrystallization & Grain Growth (REXGG-5), May 6. 2013, Sydney, Australia
3. 光原昌寿, 永瀬孝文, 西田稔, 國枝智徳, 藤井秀樹 $\alpha + \beta$ 二相型 Ti-Fe-O-N 合金の長時間時効析出挙動, 日本金属学会 2013 年春期(第 152 回)大会, 2013 年 3 月 29 日, 東京理科大学
4. M. Mitsuhara, E. Okunishi, M. Nishida, Application of novel SEM, TEM and STEM techniques for multi-scale analysis in TiNi and β -Ti, International Conference on Martensitic Transformation 2011 (ICOMAT-2011), Sep. 9. 2011, Toyonaka, Osaka, Japan.

[その他]

ホームページ等

九州大学総合理工学研究院融合創造理工学部門結晶物性工学研究室

<http://www.asem.kyushu-u.ac.jp/of/of01/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

西田 稔 (NISHIDA MINORU)

九州大学・大学院総合理工学研究院・教授
研究者番号：90183540

(2)研究分担者

板倉 賢 (ITAKURA MASARU)

九州大学・大学院総合理工学研究院・
准教授
研究者番号：20203078

波多 聡 (HATA SATOSHI)

九州大学・大学院総合理工学研究院・
准教授
研究者番号：60264107

光原 昌寿 (MITSUHARA MASATOSHI)

九州大学・大学院総合理工学研究院・助教
研究者番号：10514218

ファルジャミ サハ (Farjami Sahar)

九州大学・大学院総合理工学研究院・助教
研究者番号：20588173

原 徹 (HARA TORU)

独立行政法人 物質・材料研究機構・表界面
構造・物性ユニット・主幹研究員
研究者番号：70238161