

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 9 日現在

機関番号：16301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560849

研究課題名(和文) 固溶体中の構造・組成ゆらぎの解析と均一微細組織形成への応用

研究課題名(英文) Analyses of structural and compositional fluctuation in solid solution and its application for fine microstructure formation in alloys

研究代表者

小林 千悟 (Kobayashi, Sengo)

愛媛大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：10304651

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：金属材料を強くかつ壊れにくくするためには、材料内部の組織(原子の並び方や原子の種類が異なる領域が、顕微鏡下で金属材料表面・内部に模様のように観察される)を細かくする必要がある。組織を微細にする手法として本研究では、熱処理によって材料中に析出と呼ばれる現象が生じる以前に起きると考えられている「構造・組成ゆらぎ」を利用して、均一微細な組織を形成する新手法を開発した。

研究成果の概要(英文)：Metallic materials with high strength and toughness possess fine microstructure. Microstructure is a pattern observed on/in a metal or alloy after etching and polishing under a high degree of magnification using microscopes. In the present study a new method which produces alloys with fine microstructure using structural and compositional fluctuation before precipitation was developed.

研究分野：材料組織学

キーワード：微細組織 ゆらぎ 相変態 透過電子顕微鏡法 チタン合金

1. 研究開始当初の背景

Ti 合金を高温の β 相 (体心立方晶) から冷却すると、 α' 相 (六方晶)、 α'' 相 (斜方晶)、 α 相 (三方晶) などの相変態が合金組成に応じて生じることが知られている。それらの変態はフォノンのコーン異常に関連付けられるフォノンのソフト化に起因していると報告されている。つまり、ある方向の結晶格子振動が、温度低下とともにその復元力を失ってある変位だけ動いた状態で凍結された結果、結晶構造が変化すると説明されている。そのようなフォノンのソフト化に基づく相変態は、ある温度 (変態温度) 以下で生じるが、その変態温度以上であってもフォノンのソフト化の作用により、相変化に至る以前の「構造のゆらぎの発達」が物質中に存在していると考えられる。また、等温時効により組成変動を伴って析出が生じる場合には、「構造・組成のゆらぎ」の発達が析出以前に固溶体中に存在すると考えられている。そのような構造・組成ゆらぎをナノスケールもしくは原子スケールにて定量的に解析した研究は少なく、その多くはアモルファスからの結晶化に関する構造ゆらぎを解析したものであり、結晶中の構造・組成ゆらぎについては十分な解析がなされていない。

2. 研究の目的

申請者はこれまでに、均一微細組織を形成させる方法として、加工により導入した多量の転位を利用した均一微細組織形成法、もしくは均一微細な析出物を利用して別の析出物を均一微細に生成させる方法について検討してきた。最近、この方法を検討中に、析出が明確に認められる以前の析出前駆段階に Ti 合金を短時間保持することにより、保持後の氷塩水中焼入れ時の α'' 変態量を制御できることを見出した。図 1 の写真はその一例であり、(a) は Ti-10V-2Fe-3Al 合金を高温 (1000 °C) の β 相から直接氷塩水へ焼入れ α'' 変態を生じさせた試料の組織であり、(b) は 1000 °C (β 相) で熱処理後、 α'' 変態が生じるような温度 (300 °C) で β 相が析出しないごく短時間 (5s) 保持した後に氷塩水へ焼入れた試料の組織である。

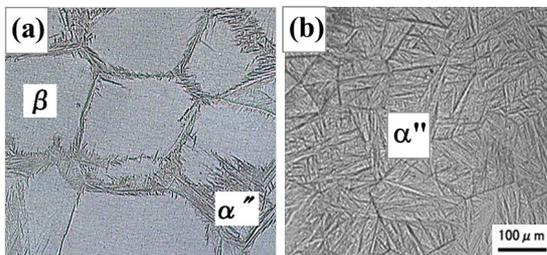


図 1 Ti-10V-2Fe-3Al 合金の光学顕微鏡写真 (a) 溶体化処理後に急冷した試料、(b) 溶体化処理後に 300 °C で 5 秒保持した後に急冷した試料。

(b) の試料の方が (a) より明らかに α'' 相の生成量が多く、粒内にまで均一に生成している。このような現象は、 α'' 相が析出する温度でごく短時間保持した場合にも確認される。このように、析出が生じる以前の析出前駆段階においても合金中では何らかの変化、つまり「構造・組成ゆらぎの生成・発達」が生じていると考えられ、その構造・組成ゆらぎの利用により組織制御が可能であると考えられる。そこで本研究では、析出が開始する以前の析出前駆段階における固溶体中の構造・組成ゆらぎを利用した均一微細組織形成法を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 透過型電子顕微鏡法を用いた構造・組成ゆらぎの解析法：構造・組成ゆらぎの解析には高分解能透過型電子顕微鏡法を用いた。Ti 合金、Al 合金、Mg 合金や鉄鋼材料など種々の合金における析出物の析出核の大きさは数 nm ~ 数 10 nm であるため、析出前駆段階における構造・組成ゆらぎが生じている領域の大きさはナノスケールであるといえる。したがって、ナノスケールの解析に特化した高分解能透過型電子顕微鏡法 (HRTEM) を用い、固溶体中の構造および組成の変化を解析することが適している。本研究においては、HRTEM を用いた構造ゆらぎの解析手法を確立するために、ナノ領域で組成の変化ならびに構造変化を検出する手法を検討した。高分解能像の中で構造像と呼ばれる像では、原子のポテンシャル場を反映した像となっており、原子番号の違いによって像のコントラストに差が出る。したがって、合金元素として母相を構成する原子と原子番号が大きく異なる元素を合金元素として利用し、組成ゆらぎの解析の精度を高める工夫を行う。なお、TEM 観察においては、実験データを定量的に解析するためにイメージングプレートを用いて撮影を行う。解析に用いた合金は、Ti-Mo、Ti-Nb、Ti-V-Fe-Al 合金系で、組成は過去に報告されている状態図ならびに等温変態曲線図により決定した。

(2) 構造・組成ゆらぎの温度依存性解明：本研究で用いた合金系では、高温相である β 相を 500 ~ 700 °C 付近もしくは 200 ~ 500 °C 付近に保持すると、 α' 相および α'' 相がそれぞれ生成する。そこで、1000 °C の β 相固溶体処理の後、200 °C から 700 °C まで 100 刻みで種々の時間、それらの相が析出する以前まで時効処理し氷水中へ焼入れる。そして、各温度・時効時間における β 相固溶体中の構造・組成ゆらぎの温度・時間依存性を評価する。

(3) 構造・組成ゆらぎを用いた均一微細組織形成手法の確立：析出直前の構造・組成ゆらぎを利用した均一微細組織形成手法を種々の Ti 合金に適用し、Ti-Mo や Ti-Nb 合金における α' 相および α'' 相の微細組織形成を試みる。また、析出物や転位などの不均一核生成サイトを利用した α'' 相微細組織形成につ

いても検討し、両者の違いなどについて検討した。

4. 研究成果

固溶体中の組成ゆらぎの解析には各位置における組成（原子）を同定することが重要となるが、本研究では、高分解能像の中で原子の種類を判別可能（原子番号が大きく違うほど精度よく区別可能）な構造像と呼ばれる像を撮影し、その同定を試みた。なお、構造像の撮影においては、実験データを定量的に解析するためにイメージングプレートを用いた。具体的にはAl-Li合金の時効に伴う規則化および析出現象の解析を構造像を利用して実施し、ナノスケール・原子スケール領域の組成情報を取り出す手法の確立を行った。その結果、 $3.2 \times 3.2 \text{ nm}^2$ という極微小領域でAlとLiの存在割合などの組成や規則度という情報を定量的に決定する手法を確立した（雑誌論文に詳細を掲載）。

次に、ゆらぎを利用した均一微細組織形成については、まずTi-10V-2Fe-3Al (wt%)合金を用い調査して、相中に相もしくは相が析出する以前の析出前駆段階で熱処理を行うことにより、冷却中に生じる α 相への変態を促進できることが明らかとなった。この合金系については本研究を始める準備研究の時点でこのような現象が生じることを明らかとしていたが、今回、詳細に温度と時間を変えて調査し、 α 相の生成は析出前駆段階の保持で増加するが、その増加の程度は、ごく短時間では生成促進度合いが小さいことなどが明らかとなり、濃度・構造のゆらぎのある程度の発達が必要であることなどが明らかとなった。

さらに次に、ゆらぎの解析を行う際にTi-10V-2Fe-3Al合金のような多元系合金ではその解析が難しくなるため、Ti-Mo 2元系合金で同様な現象が生じる合金組成を探し、詳細な解析を行った。図2は、Ti-5at%Mo合金を1000℃溶体化処理から焼入れた組織(a)と1000℃溶体化処理の後、600℃で10s（析出は生じない時効条件）保持した後に焼入れた組織をそれぞれ光学顕微鏡にて観察した結果である。Ti-10V-2Fe-3Al合金と同様に、Ti-5at%Mo合金において同様な析出前駆段階による等温保持によって α 相の生成促進が可能であることを見出された。そして、そのような方法で α 相の生成促進を行った試料の機械的特性を調べた結果、 α 相の生成促進により合金の低弾性率化を図ることができた。Ti-Nb合金系についてもTi-10V-2Fe-3Al合金やTi-5at%Mo合金で見出された現象が生じるかを検討し、同様の現象が生じることを明らかにした。

本手法「ゆらぎ熱処理：析出前駆段階を利用した熱処理」との比較のため、他の均一微細組織形成法（析出物による不均一核生成を利用）についても検討した。Ti-20Nb合金を用い、相を不均一核生成サイトとした相

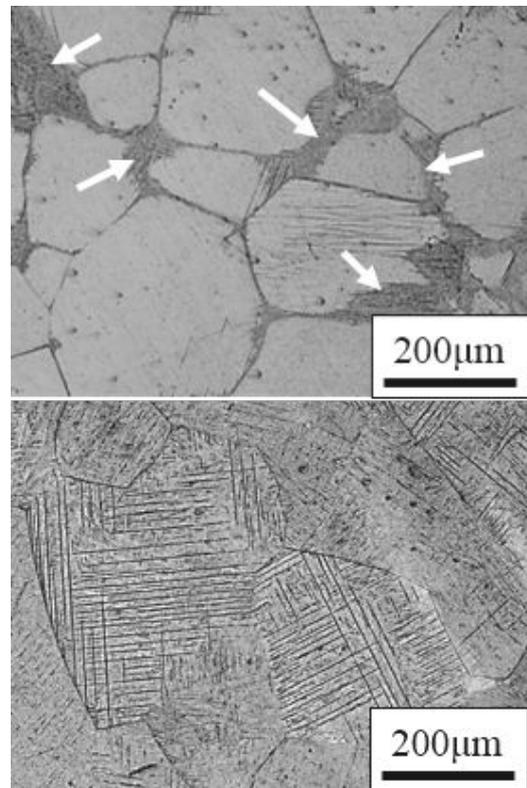


図2 Ti-5at%Mo合金の光学顕微鏡写真 (a)溶体化処理後に急冷した試料、(b)溶体化処理後に600℃で10秒保持した後急冷した試料。

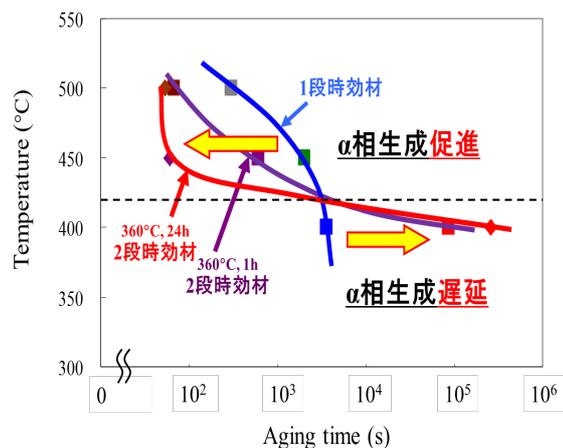


図3 Ti-20at%Nb合金における1段階時効処理（相析出無し）と、2段階時効処理（析出有り）を施した際の相析出開始曲線

微細析出について検討した。その結果、相を微細に析出させた後、相が不安定となる（母相中へ溶解する）ような温度域（約425℃以上）に保持した場合、相の析出が促進されるが、相が準安定的に存在できるような温度域（約425℃以下）で保持し相を形成さ

せた場合、相の析出は遅延することが明らかとなった(雑誌論文 に詳細を掲載)。

さらに、偏析などを利用して場所によって組成が不均質な合金を作製したのち、その合金に対して本研究で提案しているゆらぎ熱処理を施した結果、多彩な組織を合金中に形成させることができた。これにより、様々な特性を持つ合金開発の可能性が示された。

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2件)

Sengo Kobayashi, Tomohiro Takeichi, Kiyomichi Nakai & Tatsuaki Sakamoto, Acceleration or Suppression of β -Phase Precipitation Using Isothermal Phase in Ti-20 at.pct Nb Alloy, Metallurgical and Materials Transactions A, 査読有、45A、2014, pp. 1217-1229.
DOI: 10.1007/s11661-013-2092-1

SENGO KOBAYASHI, KIYOMICHI NAKAI, and YASUYA OHMORI, Analysis of Ordering Process in an Al-Li Alloy by a Newly Developed Method of Degree of Order Determination Using High-Resolution Transmission Electron Micrographs, Metallurgical and Materials Transactions A, 査読有、43A、2012, pp. 4496-4506.
DOI: 10.1007/s11661-012-1300-8

[学会発表](計9件)

十亀 宏明、小林 千悟、阪本 辰顕、Ti-Mo 及び Ti-Nb 合金における焼入れ組織に及ぼす Al 添加効果、日本金属学会 第 156 回春期講演大会、2015 年 03 月 18 日~2015 年 03 月 20 日、東京大学(東京都・目黒区)

真鍋 慶祐、小林 千悟、宮本 晃、阪本 辰顕、池田 勝彦、上田 正人、Ti-Mo-Fe 合金のヤング率ならびに硬さに及ぼす内部組織と合金元素の影響、日本金属学会 第 156 回春期講演大会、2015 年 03 月 18 日~2015 年 03 月 20 日、東京大学(東京都・目黒区)

小林 千悟、Ti 合金準安定 β 相、相の (β) 相生成および機械的特性への影響、東北大学金属材料研究所共同研究ワークショップ・日本バイオマテリアル学会東北ブロック講演会(招待講演) 2014 年 10 月 06 日~2014 年 10 月 07 日、東北大学(宮城県・仙台市)

十亀 宏明、小林 千悟、阪本 辰顕、Ti-Mo 合金の β 相からの焼入れ組織形成に及ぼす Al 添加効果、日本金属学会 第 155 回秋期講演大会、2014 年 09 月 24 日~2014 年 09 月 26

日、名古屋大学(愛知県・名古屋市)

小林 千悟、菅生 三月、阪本 辰顕、フォノン分散関係に基づく Ti 合金準安定相生成に及ぼす合金元素添加効果の解析、日本金属学会 第 155 回秋期講演大会 2014 年 09 月 24 日~2014 年 09 月 26 日、名古屋大学(愛知県・名古屋市)

平岡 明典、小林 千悟、岡野 聡、仲井 清眞、阪本 辰顕、Ti-5at%Mo 合金の機械的特性に及ぼす 2 段熱処理の効果、日本金属学会 第 154 回春期講演大会、2014 年 03 月 21 日~2014 年 03 月 24 日、東京工業大学(東京都・目黒区)

小林 千悟、山本 剛、平岡明典、仲井 清眞、阪本 辰顕、Ti-5at%Mo 合金の β 相生成挙動に及ぼす冷却中の等温保持処理の影響、日本金属学会第 153 回秋期講演大会、2013 年 09 月 17 日~2013 年 09 月 19 日、金沢大学(石川県・金沢市)

Sengo Kobayashi, Kiyomichi Nakai, Tatsuaki Sakamoto, Control of Formation of Metastable β Phase in Ti Alloys, 8th Pacific Rim International Congress on Advanced Materials and Processing(招待講演) 2013 年 08 月 04 日~2013 年 08 月 09 日、Waikoloa, Hawaii, (USA)

小林 千悟、仲井 清眞、阪本 辰顕、Ti 合金の相変態挙動に及ぼす合金元素ならびに加工・熱処理の効果、日本金属学会 第 152 回春期講演大会、2013 年 03 月 27 日~2013 年 03 月 29 日、東京理科大学(東京都・新宿区)

[その他]

ホームページ等

<http://www.kobayashi.material.ehime-u.ac.jp/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小林 千悟 (KOBAYASHI, Sengo)

愛媛大学・大学院理工学研究科・准教授
研究者番号: 10304651