

特別講演

□第157回春季講演大会学術功績賞受賞記念特別講演
(2009年3月30日)

合金の組織と特性の予測

Prediction of Microstructure and Properties of Alloys

小野寺秀博

Hidehiro Onodera

(独)物質・材料研究機構
企画調整室 室長



*脚注に略歴

1 はじめに

筆者は、1979年に金属材料技術研究所(現物質・材料研究機構)に入所以来、一貫して必要な特性を発揮する合金の化学組成と構造を予測するための合金設計に関する研究に従事してきた。実用合金には複数の合金元素が添加されており、組成も含めた組合せは膨大な数になる。従って、合金の性能を最大限に発揮させるためには、特性発現を担う合金の内部組織及び組成因子を予測し制御する合金設計技術を駆使した効率的な合金開発が不可欠である。

筆者らはTi合金について、統計熱力学モデルを適用して、構成相の体積率や固溶強化度等の組成、組織因子に関する計算手法を構築し、従来合金の性能を大幅に上回る超塑性Ti合金の開発に成功した¹⁾。さらに、合金設計法の高度化をめざして、長範囲や短範囲の規則度等の原子配置を考慮した合金設計法の開発を進めてきた²⁾。フェライト鋼の高温強度について原子配置の観点から解析を行い、その支配因子を明らかにし、固溶体構造の設計手法を構築した³⁾。その後、分子動力学法、Phase Field法等の計算科学手法により、合金のガラス形成能、金属ガラスの微細構造、緩和過程、結晶化過程に関して一連の解析を行い、金属ガラスの物理解明、合金の再結晶挙動解明に挑戦してきた。本稿では、これまでの研究内容を紹介するとともに、合金設計の今後の方向について述べる。

2 超塑性Ti合金の設計と特性

国家プロジェクト「高性能結晶制御合金」(1981-1988年)の一環として、ジェットエンジンのコンプレッサーディスクなど

への応用を目的とした、超塑性変形能に優れ、かつ高温比強度の高いTi合金の開発研究を進めた¹⁾。Ti合金は軽量で強靱性に富み、かつ耐食性に優れているが加工性に難点があるため、超塑性変形を利用して加工歩留まりの向上を狙った研究開発である。超塑性加工には結晶粒径が微細で、高温で成長が遅い組織が有効であり、Ti合金の場合、Fig.1に示す α 相(黒い部分、hcp構造)と β 相(白い部分、bcc構造)からなる合金が適している。合金を構成する相の割合を超塑性特性の観点から最適化するとともに、使用温度である573Kにおける引張特性を改善するための成分調整がここでの合金設計である。

本研究では、1173Kで平衡させた21種類の合金における α 相と β 相の分析組成データを用いて重回帰分析を行い、互いに平衡する α 相と β 相の組成が満たす条件式を回帰式の形で求めた。この関係式を用いて両相の量比や固溶元素量を変化させた合金を設計し、超塑性特性及び引張特性に及ぼす各

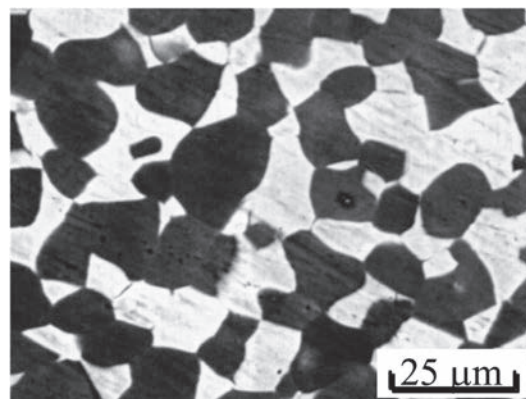


Fig.1 Back-scattered electron micrograph of GT-51 alloy solution treated at 1123K for 1h and quenched in water¹⁾

* 昭和54年京大大学院工学研究科博士課程金属加工学専攻修了後、科学技術庁金属材料技術研究所研究員として採用された。平成13年同研究所の独立行政法人化にともない計算材料科学研究センター長となり、20年より現職となっている。

種組織因子、組成因子の影響を定量的に明らかにするための研究を行った。

$\beta/\alpha + \beta$ 変態点 (β -transus) の大きく異なる合金を用いて、超塑性特性に及ぼす試験温度と α 相の体積率の影響について検討した。超塑性特性を代表するパラメータである歪速度感受性指数 (m 値) を歪速度急変試験により求め、 m 値に及ぼす試験温度 (T) と α 相の体積率 (V_α) の影響について重回帰分析により検討し、以下の関係式を得た。

$$m \text{ 値} = -17.128 [(T/1000) - 1.095]^2 - 0.514 (V_\alpha - 0.426)^2 + 0.422 \dots\dots\dots (1)$$

この関係式から、試験温度1095Kで、 α 相の体積率が0.426のときに m 値が最大となり、超塑性特性の最適設計条件であることがわかる。

一般に $\alpha + \beta$ 型 Ti 合金は、 $\alpha + \beta$ 領域で溶体化熱処理を行い、ついで低温で時効処理を行って使用されるため、溶体化温度で α 相であった部分 (一次 α 相) と β 相であった部分 (旧 β 相) の寄与を考慮する必要がある。この合金の使用温度である 573K における引張特性に及ぼす、一次 α 相の体積率 (V_α)、一次 α 相の固溶強化度 (dDE)、旧 β 相の電子/原子比 (e/a) の影響について、重回帰分析により以下の回帰式を得た。

$$\begin{aligned} \text{引張強度 (MPa)} &= 2543.6 - 3627.6V_\alpha + 1170.4V_\alpha \cdot dDE \\ &\quad + 1744 (1 - V_\alpha) (e/a - 4) \\ &\quad - 186 (1 - V_\alpha) \cdot T_{ag}/100 \\ \text{破断伸び (\%)} &= -27.91 - 9.28V_\alpha + 13.08dDE \\ &\quad + 2.95T_{ag}/100 \dots\dots\dots (2) \end{aligned}$$

T_{ag} は時効温度 (K) である。一次 α 相の固溶強化度 (dDE) は、Ti と各合金元素の 2 元系合金の固溶強化に関する研究結果を、多元系 Ti 合金に拡張した次式で表す。

$$dDE = \sum x_i \cdot |(D_i - D_{Ti}) / D_{Ti}| \cdot 100 + \sum x_j \cdot \Delta \rho_j \dots\dots (3)$$

i : 遷移金属元素、 j : 非遷移金属元素、 x_i, x_j : 一次 α 相中の i, j 元素濃度 (at%), $D_i - D_{Ti}$: 原子半径、 $\Delta \rho_j$: j 元素を添加したときの電気抵抗の変化量 ($\Omega \cdot \text{cm/at\%}$)

これらの超組成特性及び高温強度に対する予測式を用いて超塑性 Ti 合金の開発を試み、従来の合金を上回る性能の合金開発に成功した¹⁾ (Fig.2 参照)。

3 材料設計基盤技術としての平衡状態図計算

超塑性 Ti 合金の研究開発を開始した当時は自由エネルギーデータベースの整備が充分ではなく、状態図計算手法 (CALPHAD、Calculation of Phase Diagram) を活用できなかったため、経験的な手法で合金設計を開始したが、筆者らは適用範囲の拡大を目指して熱力学モデルに基づく平衡計算を試みた。Hillert の準正則溶体モデル⁴⁾を用い、相互作用パラメータの値としては主に Kaufman と Bernstein⁵⁾ 及び Kaufman と Nesor⁶⁾ の報告値を用いることで、回帰式を用いた場合と同程度の精度で α/β 相平衡計算が可能なることを示した¹⁾。更に、侵入型元素の酸素を熱力学計算に含めることにより、計算精度は向上した¹⁾。

現在では、Thermo-calc⁷⁾ などの状態図計算ソフトが市販されている。近年の、熱力学モデルの高度化と自由エネルギーデータベースの充実により、複雑な多元系実用合金の状態図を精度良く再現できるため、鉄鋼材料等の開発現場で活用され、実験に要する多大な労力と費用の節約に大いに貢献している。

3.1 CVM による Ti-Al 系二元系状態図の計算

金属間化合物では原子の長範囲の規則的な配列に起因して耐熱性等の優れた特性が発揮される。筆者らは、革新的な航空宇宙用の軽量耐熱部材として有望な TiAl (L1₀) などの Ti-Al 系金属間化合物材料の組織及び構造の設計に、原子の配列を考慮できる CVM (Cluster Variation Method)⁸⁾ を適用した。モンテカルロ法とくりこみ群による解析を行った結果、hcp/D0₁₉ 相境界の熱力学的な相平衡計算では、第 2 近接の相互作用を考慮することが不可欠であることが明らかに

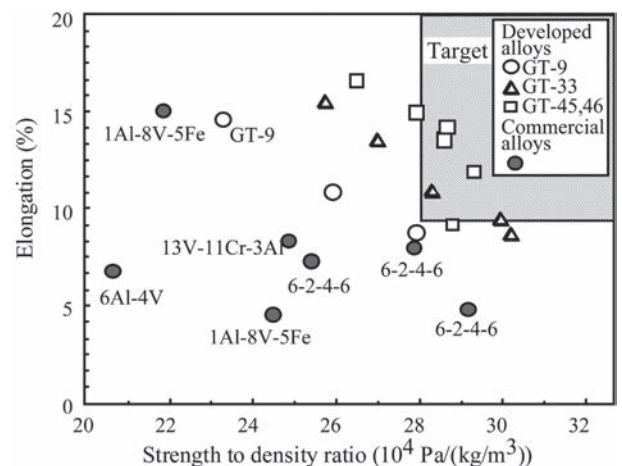


Fig.2 Tensile properties of developed alloys and commercial alloys at 573K with a strain rate of $3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

なった⁹⁾。そこで、D0₁₉ (Ti₃Al) 及び L1₀ (TiAl) 規則相について、第二近接の原子間相互作用を取り扱うため八面体+四面体近似のクラスター変分法を適用し、Ti-Al 二元系状態図の計算を試みた。hcp 相と D0₁₉ (Ti₃Al) 相については、共通の第 k 近接の有効対相互作用 $V^{(k)}$ ($= (1/4) [V_{11}^{(k)} + V_{22}^{(k)} - 2V_{12}^{(k)}]$) ($k = 1, 2$) を用い、hcp/D0₁₉ 変態の臨界温度 (1437K) 及び相境界を再現できるように決定した。bcc 及び L1₀ 相についても、各相境界を再現できるように $V^{(k)}$ の値を決定した (Table 1 参照)。D0₁₉ (α_2 -Ti₃Al) 及び L1₀ (γ -TiAl) 構造の配置エントロピーは八面体+四面体近似の CVM により記述した (Fig.3 参照)。

Fig.4 に $V^{(1)}$ を一定とし、 $V^{(2)}/V^{(1)}$ を変化させた時の hcp (α) / D0₁₉ (α_2) 相境界の計算結果を示す。 $V^{(2)}/V^{(1)}$ が 0 から

-0.3 に減少すると、ピーク温度が高温、高 Al 側へ移動することが確認された。また、 $V^{(2)}/V^{(1)}$ の減少にともない、高 Al 側の 2 相領域の幅が狭くなり、形状が大きく変化することがわかった。実験状態図を最も良く再現する値として、 $V^{(2)}/V^{(1)} = -0.26$ 、 $V^{(1)} = 3.546 \text{ kJ/mol}$ の値が得られた。

本研究の結果得られた計算状態図を Fig.5 に示す⁹⁾。液相も含め、各相の自由エネルギーパラメータとして、Table 1 に示した値を用いることにより、Ti-Al 二元系状態図の Ti 側領域全体をほぼ再現することができた¹⁰⁾。なお、hcp (α) / bcc (β) 相境界は、上述の bcc 相の規則化にともない、規則化が起らないとした場合 (Fig.5 中の点線部分) と比べて高 Al 側へのずれが生じているが、大沼らの最新の測定結果と良く一致している¹¹⁾。

Table 1 Free energy functions in the CVM calculations⁹⁾

hcp(α) and D0 ₁₉ (α_2)	Ti-Al system (KJ/mol)
$F_{\text{rand}}^{\text{EX}} = (1 - \xi_1^2) \{-29.2284 + 8.5369 \times 10^{-3} T + (2.2058 - 0.9644 \times 10^{-3} T) \xi_1 - (1.7322 - 2.1485 \times 10^{-3} T) \xi_1^2\}$	
$V_{\text{ord}}^{(1)} = 3.546$, $V_{\text{ord}}^{(2)} = -0.26 V_{\text{ord}}^{(1)}$	
L1 ₀ (γ)	
$F_{\text{rand}}^{\text{EX}} = (1 - \xi_1^2) \{-30.6650 + 9.2245 \times 10^{-3} T + 3.750 \xi_1 + 5.00 \xi_1^2\}$	
$V_{\text{ord}}^{(1)} = 4.401$, $V_{\text{ord}}^{(2)} = -0.26 V_{\text{ord}}^{(1)}$	
bcc(β) and B2	
$F_{\text{rand}}^{\text{EX}} = (1 - \xi_1^2) \{-28.9588 + 8.4661 \times 10^{-3} T - (1.3043 + 0.9354 \times 10^{-3} T) \xi + 5.30 \xi_1^2\}$	
$V_{\text{ord}}^{(1)} = 1.951$, $V_{\text{ord}}^{(2)} = -0.26 V_{\text{ord}}^{(1)}$	

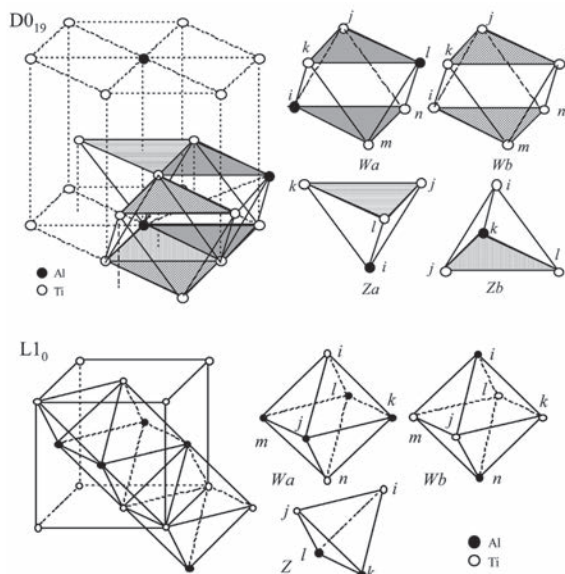


Fig.3 Octahedron and tetrahedron clusters for the D0₁₉ and L1₀ structures⁹⁾

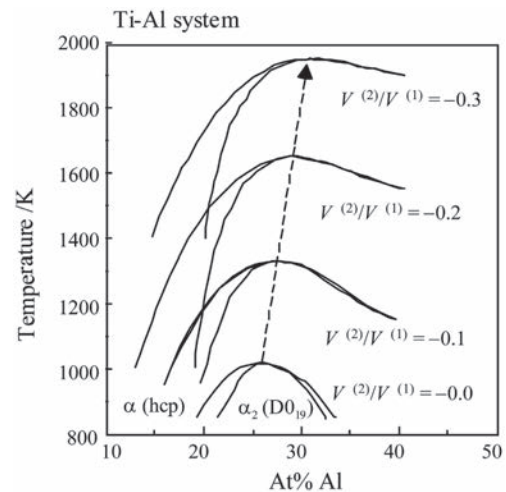


Fig.4 Changes of the α/α_2 phase boundaries with the variations of $V^{(2)}/V^{(1)}$ from 0.0 to -0.3⁹⁾

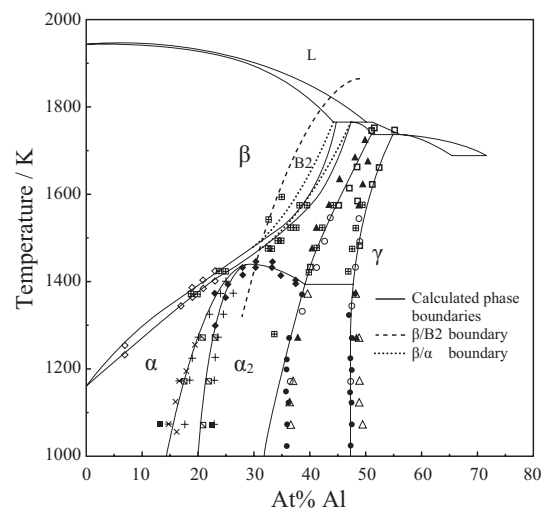


Fig.5 Calculated Ti-rich side of the Ti-Al phase diagram with the experimental data. The broken line denotes $\beta/\text{B2}$ phase transition and the dotted line denotes β/α phase boundary⁹⁾

Neeraj と Mill¹²⁾ は Ti-6mass% Al 固溶体合金で、熱処理により変形挙動が変化することを報告している。1173K で溶体化処理後空冷した試料、同一溶体化処理後、873K と 673K での 2 段階効処理後氷水冷材では (1100) 面及び (0001) 面上のすべり変形帯が顕著に発達し、変形帯の外側では転位密度は低い不均一な変形を示すのに対し、1173K で溶体化処理後氷水冷材では均一な転位分布を観察しており、短範囲規則度の違いによると説明した。筆者らの求めた熱力学パラメータ (Table 1) を用いて、Ti-6mass% Al 固溶体合金について CVM により計算した結果、上記熱処理に対応する 1173K、673K、室温各温度における第一近接の短範囲規則度 SRO⁽¹⁾ は、0.007、0.009、0.008、第二近接の短範囲規則度 SRO⁽²⁾ は、0.007、0.014、0.027 であった。低温になる程短範囲規則度が增大し、短範囲規則度強化が顕著になることが定量的にわかる。特に、第二近接の短範囲規則度の変化が大きいが注目される。CVM を用いれば短範囲規則度の定量的な評価が可能であり、原子配置の解析に極めて有効である。

3.2 フェライト系耐熱合金の長時間クリープ強度支配因子の解明

合金中の短範囲の規則配列が材料特性に大きく影響する例として、耐熱鋼の長時間クリープ強度に及ぼす炭素と置換型固溶元素の原子対の効果がある。筆者らは、耐熱鋼の長時間クリープ強度 (クリープ基底強度) の支配因子を定量的に明らかにする目的で、炭素鋼における原子対の長時間クリープ破断強度に及ぼす影響について検討を行った。

木村ら¹³⁾ は、金材技研クリープデータベースを用いてフェライト系耐熱鋼の長時間クリープ破断強度を解析した結果、高温下での組織変化による材質劣化のためクリープ変形抵抗は時間とともに低下し、最終的に安定した金属組織と対応する強度レベル (クリープ基底強度) に到達することを指摘した (Fig.6 参照)。そこで、本研究では熱力学相平衡計算により、炭素鋼におけるフェライト中の固溶元素量と種々の原子対濃度を求め、これらの原子対の長時間クリープ破断強度に及ぼす影響について検討した³⁾。

Mo、Mn、Cr 等の微量元素量の異なる 16 種類の 0.2mass% C (STB410) 及び 0.3mass% C (SB480) 炭素鋼について、773K におけるフェライト相の組成を Thermo-calc を用いて計算した。平衡相としては、セメンタイト、M (N、C) 炭窒化物、MoC 炭化物等が生成する。さらに、フェライト中の M-C 原子対濃度を CAM (Central Atoms Model)¹⁴⁾ を用いて計算し、クリープ破断強度との関係について検討した。重回帰分析の結果、Mn-C 及び Mo-C 対の濃度は t 検定で 1% 有意を示しており、得られた回帰式を次に示す。

$$\text{Log}(t_R) = 1.11X_{\text{Mn-C}} + 13.60X_{\text{Mo-C}} + 1.45 \dots\dots\dots (4)$$

t_R : 773K、88MPa におけるクリープ破断寿命 (h)
 $X_{\text{Mn-C}}$ 、 $X_{\text{Mo-C}}$: Mn-C、Mo-C 原子対濃度 (atppm)

両変数を用いた回帰式で実測値が精度良く予測できることがわかった (Fig.7 参照)。以上の結果から、フェライト中に固溶した Mn と Mo が侵入型固溶元素の C と原子対を形成し、高温・長時間での強化に寄与していると考えられる。

木村ら¹⁵⁾ は、炭素鋼の基底クリープ強度が微量の Mo 量に依存して増大するが、その効果は 0.03mass% (0.015at%) Mo で飽和することを報告した。本研究の 16 鋼種について (3) 式から求めたクリープ破断強度と合金の Mo 含有量の関係を Fig.8 に示した。クリープ破断強度は、約 0.03mass% Mo までは Mo 含有量の増加とともに急激に上昇しているが、それ以上 Mo 量が増加してもクリープ破断強度の上昇はほとんど認められない。これは、(4) 式から明らかなように、

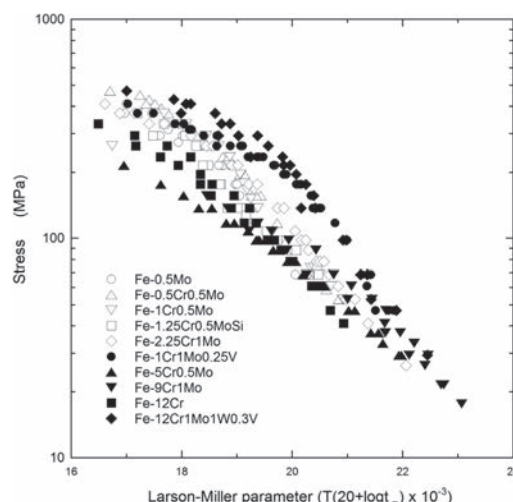


Fig.6 Relationship between stress and Larson-Miller parameter of ferritic heat resistant steels¹³⁾

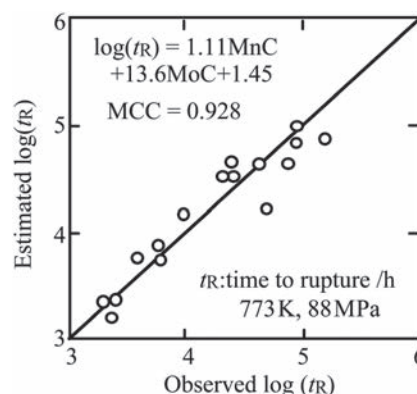


Fig.7 Correlation between estimated and observed values of the creep rupture life³⁾

Mn-C 及び Mo-C 原子対濃度の両者が 0.03mass% Mo で飽和することに対応し、合金中の各元素含有量とフェライト中の固溶元素量の関係に起因している。以上の結果から、炭素鋼の基底クリープ強度は Mn や Mo と C の原子対によって支配されているものと結論した³⁾。

本研究で解析を行ったクリープ条件の場合、転位の刃状成分の上昇運動が律速過程と考えられる。刃状転位の場合、ジョグが原子空孔を吸収することで上昇運動が起こるため、溶質原子が転位との結合力が強い炭素との原子対として存在すると転位ジョグにおける空孔の吸収速度を遅くすると考えられる。

4 合金の組織と特性予測の今後の展開

本稿では平衡状態の解析手法が合金設計に有効なことを示した。しかし、現実の材料は非平衡状態である場合が多く、また、組織形成過程の解析と予測を行うには変化の動的過程を記述することが不可欠である。

筆者らのグループでも小山らが中心となり、マイクロソルダ材、ナノ軟磁性材料、磁気記録媒体、強磁性形状記憶合金等について、Phase-Field 法による組織形成過程のモデル化及び組織予測に関する系統的な研究を進めている。Fig.9 は外部磁場下 (上下方向) における、Fe-0.4mass% C の 1023K 等温時効における組織変化に関するシミュレーション結果¹⁶⁾で、図中の数値は無次元化された時効時間である。上段が α 相 (フェライト、灰色の部分) からの γ 相 (オーステナイト、白い部分) の析出挙動を表し (黒は結晶粒界)、下段が炭素濃度場 xc である。明暗は、(白: 純 Fe) 及び (黒: Fe-1mass% C) として、この間を炭素濃度に合わせて連続的にグレイスケールで結んでいる。

まず相分解初期 (a) において、結晶粒界に炭素が濃化する

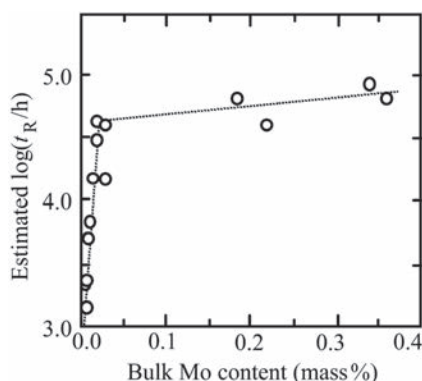


Fig.8 Variation of the estimated and observed creep rupture life with the bulk Mo content³⁾

とともに、特に上下方向に沿った粒界にやや優先的に炭素は濃化していることがわかる。さらに炭素の濃化した部分は γ 相の核形成サイトとして働くので、上下方向に伸びた γ 相組織が発達し、最終的に外部磁場方向に γ 相が連なった組織形態 (d) へと移行していく。このような組織変化は実験的にも確認されており、本計算結果は、初期の炭素の優先析出 (優先配向) が組織の配向性に大きく影響することを示している。

5 おわりに

合金開発、合金設計の研究に 30 年近く携わってきた。研究を始めた頃には使える状況になかった状態図計算手法が、今では市販のソフトウェアで高精度の計算が可能になり、多くの材料開発や研究の現場で活用されており、隔世の感がある。現実の材料は非平衡状態である場合が多く、また、特性に影響を及ぼす材料組織の形成過程を解析し、組織予測を行うには変化の動的過程を記述することが必要である。Phase field 法が登場し、析出、相変態などの様々な材料組織形成の素過程を見事に予測するのを目にすると、組織形成と特性発現の理論的なシミュレーションが材料設計の実現可能な姿として見えてきたことを強く感じている。

最後に、ここで紹介した研究成果は多くの諸先生のご指導と一緒に研究を行った同僚、共同研究者の皆様の多大な協力の賜物である。改めて皆様に御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 小野寺秀博, 山崎道夫: 鉄と鋼, 76 (1990), 307.
- 2) H.Onodera, T.Abe and T.Yokokawa: Acta Metall. Mater., 42 (1994), 887.

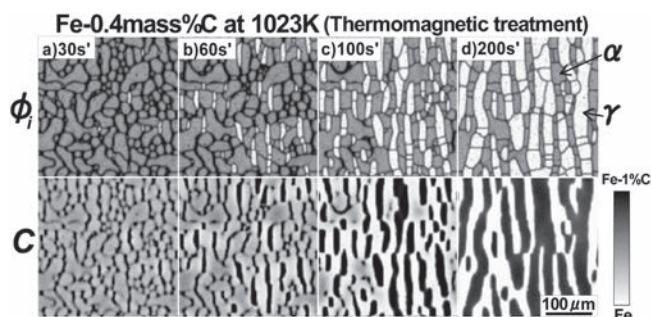


Fig.9 Two-dimensional simulation of phase transformation and microstructure development in Fe-0.4 mass.%C at 1023 K with external magnetic field along vertical direction. The microstructure change in the upper row demonstrates the temporal evolution of the phase field that represents the polycrystalline grain structure, where the gray and white regions indicate the α ferrite phase and γ austenite phase, respectively. The lower row shows the temporal development of the carbon composition field¹⁶⁾

- 3) 小野寺秀博, 阿部太一, 大沼正人, 木村一弘, 藤田充苗, 田中千秋: 鉄と鋼, 81 (1995), 49.
- 4) M.Hillert and L.I.Staffansson: Acta Chem. Scan., 24 (1970), 3618.
- 5) L.Kaufman and H.Bernstein: Computer Calculation of Phase Diagrams, Academic Press, New York and London, (1970)
- 6) L.Kaufman and H.Nesor: Calphad, 2, 55 (1978), 55 and 82.
- 7) B.Sundman, B.Jansson and J.-O.Andersson: CALPHAD, 9 (1985), 153.
- 8) 菊池良一, 毛利哲雄: クラスター変分法, 森北出版 (1997).
- 9) H.Onodera, T.Abe and K.Hashimoto: Mater.Sci.Forum, 539-543 (2007), 2419.
- 10) M.Shimono and H.Onodera: Phys. Rev. B, 61 (2000), 14271.
- 11) I.Ohnuma, Y.Fujita, H.Mitsui, K.Ishikawa, R.Kainuma and K.Ishida, Acta mater., 48 (2000), 3113.
- 12) T.Neeraj and M.J.Mills: Mater. Sci. Eng., A319-321 (2001), 415.
- 13) 木村一弘, 九島秀昭, 八木晃一, 田中千秋: 鉄と鋼, 77 (1991), 667.
- 14) E-H.Foo and C.H.P.Lupis: Acta Metall., 21 (1973), 1409.
- 15) 木村一弘, 九島秀昭, 八木晃一, 田中千秋: 鉄と鋼, 81 (1995), 739.
- 16) T.Koyama and H.Onodera: ISIJ Int., 46 (2006) 9, 1277.

(2009年4月30日受付)