

名古屋工業大学博士論文

甲第291号(課程修了による)

平成12年3月23日授与

博士論文

時効に伴う相分解挙動の解析および 組織自由エネルギー理論の応用

2000年

戸田 佳明

目次

	page
第1章 序論	1
参考文献	4
第2章 組織自由エネルギー理論	5
参考文献	10
第3章 Nb-Zr合金の時効析出過程への応用	11
3-1 緒言	11
3-2 実験的解析	11
3-2-1 実験方法	11
3-2-2 実験結果	13
(1) 内部組織変化	13
(2) 硬度測定結果	18
(3) TTT図の決定	20
(4) 整合相分解領域の決定	24
3-3 組織自由エネルギー理論に基づく解析	26
3-3-1 計算方法	26
(1) 化学的自由エネルギーの評価	26
(2) 弾性歪エネルギーの評価	26
(3) 界面エネルギーの評価	29
(4) 平均析出粒子間距離と時間の関係	30
(5) 計算手法	31
(6) 計算に用いたパラメータ	32
3-3-2 計算結果および考察	35
(1) TTT図	35
(2) 整合相分解領域	40
(3) T-t-c組織図	40
3-4 結言	43
参考文献	44

第4章 亜共析鋼のフェライト・パーライト変態への応用	46
4-1 緒言	46
4-2 実験的解析	47
4-2-1 実験方法	47
4-2-2 実験結果	48
(1) 時効温度に伴うラメラ間隔	48
(2) TTT図	48
4-3 組織自由エネルギー理論に基づく解析	52
4-3-1 計算方法	52
(1) パーライト組織の組織自由エネルギー	52
(2) オーステナイト相の組織自由エネルギー	53
(3) パーライト変態の解析法	54
(4) 計算に用いたパラメータ	56
4-3-2 計算結果および考察	58
(1) 時効温度に伴うラメラ間隔の変化	58
(2) TTT図	60
4-4 結言	62
参考文献	63
第5章 Al-Zn合金の連続・不連続析出への応用	64
5-1 緒言	64
5-2 実験的解析	64
5-2-1 実験方法	64
5-2-2 実験結果	66
5-3 組織自由エネルギー理論に基づく解析	71
5-3-1 計算方法	71
(1) 化学的自由エネルギーの評価	71
(2) 弾性歪エネルギーの評価	71
(3-1) 連続析出組織の界面エネルギーの評価	72
(3-2) 不連続析出組織の界面エネルギーの評価	73
(4) 連続析出組織の解析法	74
(5) 不連続析出組織の解析法	75
(6) 計算に用いたパラメータ	79

5-3-2 計算結果および考察	81
5-4 結言	84
参考文献	85
第6章 Ti-Cr合金の時効析出過程への応用	87
6-1 緒言	87
6-2 実験的解析	87
6-2-1 実験方法	87
6-2-2 実験結果	89
(1) 内部組織変化	89
(2) 硬度測定結果	92
(3) TTT図の決定	93
(4) 整合相分解領域の決定	94
6-3 組織自由エネルギー理論に基づく解析	97
6-3-1 計算方法	97
(1) 化学的自由エネルギーの評価	97
(2) 弾性歪エネルギーの評価	97
(3-1) β 相ゾーンの界面エネルギーの評価	99
(3-2) 共析変態組織の界面エネルギーの評価	100
(4) β 相ゾーンの均一析出組織の解析法	101
(5) 共析変態組織の解析法	101
(6) 計算に用いたパラメータ	102
6-3-2 計算結果および考察	104
(1) TTT図	104
(2) 整合相分解領域	104
6-4 結言	107
参考文献	108
第7章 総括	110
謝辞	112
発表論文	113

第1章 序論

人類は有史以前より、生存環境をより良く制御しようとしてきた。そして、その歴史は材料の歴史と言っても過言ではなく、材料が文明の形態を規定し、材料技術の進展が科学技術の発展を支え、精神文化を豊かにしてきた。今日においては、材料が、エレクトロニクス、宇宙、原子力、海洋開発など、これからの科学技術のキー・テクノロジーの役割を担っており、その役割は、これから21世紀以降の未来においても変わらないであろう。

その中でも金属材料は、その歴史も古く種類も多いことから幅広く利用されてきたが、それらの大部分は、金属の主たる性質から、機械や構造物の強さ、丈夫さ、あるいはしっかりとした形をつくる構造材料として使われてきた。しかし、科学技術の進展した現在では、それ以外に機能材料としての発展が期待され、社会から求められる機能も日に日に多種多様に、かつ高度なものとなっている。形状記憶合金や超電導材料、水素吸蔵合金、アモルファス合金などの開発はそのよい例であり、近年の新素材ブームの先駆けとなったものである。

さて、金属材料の特性を改善したり新しい機能を有するような新材料を開発するためには、相変態論に基づく合金組織の解明および制御が、最も基本的でかつ着実な手法である。なぜなら、金属工学においては、温度変化に起因する固液相間、固固相間の結晶構造の変化や、構成相の種類および空間的な分布状態の変化による物性の変化が実用的に利用されることが多く、合金材料のマイクロ組織と物性は密接な関係にあるからである。それにもかかわらず、これまでの新素材開発は、材料工学の基礎学の進歩とは別に、従来の経験と勘によって偶発的に開発に成功することに頼り、後から基礎学に基づいてその理由づけを行っていることが多かった。しかし、材料開発に対する社会のニーズが日進月歩の勢いで高度化、多種多様化し、かつ短時間のうちに開発しなければならない今日においては、あまりに非合理的な方法である。これからは、数多くの実用材料についての諸情報を、固体物理や物性論、物理化学などの基礎的な知識に基づいて整理し、種々の熱処理条件に対し材料がどのような内部構造に変化するか、その内部構造と物性にはどのような関連がある

かを明らかにして、所望の特性をもった合金を理論的に設計することが必要である⁽¹⁾。

ここで、様々な条件に対し、材料がどのような内部組織に変化するかを理論的に予測する相分解シミュレーションの方法には、「速度論」と「エネルギー論」の2種類に大きく分類することができる。速度論は、局所的なポテンシャル場と溶質原子の移動量の関係を記述した微分方程式を解く方法、エネルギー論は、相変態過程に現れ得る種々の組織形態のエネルギー的階層を算出して組織変化を予測する方法である。これまでの相分解シミュレーションは、速度論に基づく方法を用いて解析されることが一般的であり、これまでに数多くの研究がなされている⁽²⁾⁽¹⁰⁾。しかし、拡散現象を記述する方程式の多くは複雑な非線形項を含んでいるため、計算機の処理能力が著しく進歩した現代においても、組織変化の予測には大変な労力と困難を伴うのが通常である。それに対しエネルギー論は、非線形微分方程式を解く必要がなく、スカラー量であるエネルギーの加減のみの、比較的簡単な計算で組織変化を解析できる特長がある。そして、簡単な計算で解析できるがゆえに、広い組成・温度・時間範囲における相分解過程を容易に予測できる利点がある。さらに、エネルギーの加減で解析を行うため、複数の異なる拡散機構による相分解が同時に進行するような複雑な組織変化をも解析の対象にすることができる。実合金においては、熱処理によって内部に様々な組織形態が現れる。パーライトのような層状組織、析出粒子が分散した組織、板状GPゾーンなど、枚挙にいとまがない。しかも、複数の組織形態がお互いに作用し合いながら同時に形成されることが多く、そのような複雑な組織形態が、材料の性質や機能に密接に関わっている。よって、1種類の相変態による組織形成過程を予測できるだけでなく、これからは、複数の相変態による組織形成過程を総合的に解析できるシミュレーション法の確立も必要であり、その場合には、エネルギー論に基づく方法のが有効である。

このように、エネルギー論には、速度論にはない特長があり、工学的にも大変有望な手法である。しかもエネルギー論は、原子の拡散に基づくあらゆる組織変化を予測することができる。Miyazakiらは、拡散相変態の時間進行に対し、定常状態における材料組織はエネルギー極小の状態になっているおり、その度合いは、原子の拡散に伴うエネルギーの時間変化率(dG/dt)で表されることを導いている⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。つまり、 (dG/dt) の絶対値が小さい(=変態速度が遅い)現象ほど定常状態近傍の反応であり、組織変化はエネルギーの谷間付近を通りながら進行している可能性が高いと言える。具体的にMiyazakiらは、拡散方程式に基づく速度論的な解析と、エネルギー最急降下パスを算出するエネルギー論的解析を比較

することにより、拡散相変態の中でも比較的変態速度の速いスピノーダル分解の初期過程において、両者の解析結果が完全に一致することを示している⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。つまり、マルテンサイト変態のような無拡散変態や、規則不規則変態のような変態速度が速い相変態を除いて、ほとんどの拡散相変態にエネルギー最急降下則の仮定が適用でき、エネルギー論の対象にすることができるのである。

しかしながら、エネルギー論を用いて相分解過程を取り扱ったこれまでの研究は、系の最終平衡状態の予測や古典的核形成理論、無限母相中に存在する1個の析出粒子の安定形状を解析したもの⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾など、実材料をモデルにしているとは言い難く、前述したエネルギー論の特長を十分に活かしていない。数多くの研究がなされ、注目すべき成功を納めている速度論に対し、エネルギー論に関する研究は、ほとんど進んでいないのが現状である。

このような背景の下、最近、従来のエネルギー論に基づく計算手法を改善して、より実際の合金の組織変化に適用できるようにした『組織自由エネルギー理論⁽¹⁵⁾⁻⁽¹⁷⁾』が提案された。この理論は、多数の析出粒子を含むような実際の合金組織に近いモデルを対象にし、実合金の既知の物性値を用いてエネルギー評価の精度を向上させたものである。そして、この理論を用いれば、弾性拘束系や複雑な相分解を示す合金の組織形成の時間過程を、従来の拡散方程式などに基づく速度論的な解析よりも簡単な計算で、相分解過程における組織変化を総合的に理解できる可能性が示されている。そこで本研究では、この理論を実際の合金材料の時効に伴う相分解挙動に応用して、計算により相分解過程を予測し、実験結果と比較・検討することにより、組織自由エネルギー理論の有用性を確立することを目的とする。

本論文では、まず、第2章にて組織自由エネルギー理論の概念・計算手法をさらに詳しく述べる。次に、第3章にてNb-Zr合金の時効析出過程、第4章にて亜共析鋼のフェライト・パーライト変態、第5章にてAl-Zn合金の連続・不連続析出、第6章にてTi-Cr合金の時効析出過程に本理論を応用する。各章において、それぞれの合金の組織形成過程を実験的に検討して恒温変態曲線図(TTT図)にまとめる。そして、組織自由エネルギー理論を用いて計算によりTTT図を予測し、実験より求めたそれと比較・考察することにより、本理論の有用性を明らかにする。

参考文献

- (1) 三島良績: 新金属工業, **12**(1967), 311.
- (2) J. W. Cahn and J. E. Hilliard: J. Chem. Phys., **28**(1958), 258.
- (3) J. W. Cahn: Acta Metall., **9**(1961), 795.
- (4) T. Tsujimoto: Trans. JIM, **21**(1980), 458; **22**(1981), 127, 614; **23**(1982), 303.
- (5) Y. Ono and S. Puri: Phys. Rev., **A38**(1988), 434.
- (6) H. Nishimori and A. Onuki: Phys. Rev., **B42**(1990), 980.
- (7) L.-Q. Chen and A. G. Khachaturyan: Acta Metall., **39**(1991), 2533.
- (8) T. Miyazaki and T. Koyama: Mater. Trans. JIM, **37**(1996), 684.
- (9) T. Miyazaki and T. Koyama: *Mathematics of Microstructure Evolution*, ed. by L.-Q. Chen, B. Fultz, J. W. Cahn, J. R. Manning, J. E. Morral and J. A. Simmons, The Minerals, Metals & Materials Society, (1996), pp. 111.
- (10) 宮崎 亨: 日本金属学会会報「まてりあ」, **36**(1997), 854.
- (11) 小山敏幸, 宮崎 亨: 日本金属学会誌, **56**(1992), 1266.
- (12) T. Miyazaki and T. Koyama: Phil. Mag., **A68**(1993), 891.
- (13) W. C. Johnson and J. W. Cahn: Acta Metall., **32**(1984), 1925.
- (14) A. G. Khachaturyan, S. V. Semenovskaya and J. W. Morris Jr.: Acta Metall., **36**(1988), 1563.
- (15) 小山敏幸, 宮崎 亨: 日本金属学会誌, **53**(1989), 643.
- (16) 小山敏幸, 宮崎 亨, 土井 稔: 日本金属学会誌, **53**(1989), 651.
- (17) T. Miyazaki and T. Koyama: Mater. Sci. & Eng., **A136**(1991), 151.

第2章 組織自由エネルギー理論

本章では、組織自由エネルギー理論の概念・計算手法を詳述する。

Fig.2-1 は、相分解に伴う自由エネルギー変化を模式的に示したもので、横軸が合金組成、縦軸が自由エネルギーを表している。平均組成、 c_0 の過飽和固溶体が、組成、 c_1 と c_2 に相分離した場合、自由エネルギーは G_s から G_0 まで減少すると考えられている。しかし実際には、2相分離したことにより、弾性歪エネルギー、 E_{str} や界面エネルギー、 E_{surf} などの、相分解の抑止力となる付加的なエネルギーが発生し、組織全体としては G_{system} までしか減少しない。残りの $(G_{system}-G_0)$ 分は、相分離後の析出物の凝集粗大化や非整合化などの組織変化の過程で減少することになる。そこで、組織のもつ全自由エネルギー、すなわち組織自由エネルギー、 G_{system} の減少過程を評価し、その場におけるエネルギーの最小状態を達成しながら組織変化は進行すると考えることで、エネルギー的に最も安定な組織を導き、組織変化を予測する手法が本理論である⁽¹⁾⁽³⁾。

よって、組織自由エネルギー、 G_{system} は、以下の式で表すことができる。

$$G_{system} = G_0 + E_{str} + E_{surf} \quad (2-1)$$

ただし、この式が適用できるのは、系全体が単一の相分解機構によって組織変化を示す場合に限られる。Fig.2-2 は材料組織を模式的に表した図で、中の3本の線は結晶粒界を表している。System Aのように、単一の相分解機構による組織変化が生じる場合、系全体の組織自由エネルギーは、(2-1)式で表すことができる。しかし、実材料においては、System Bのように、粒内での連続析出に並行して粒界から不連続析出が進行するといった複数の反応が同時に進行して、より複雑な組織を形成することがある。この場合、系には連続析出組織と不連続析出組織の2つの組織が存在するため、系全体の組織自由エネルギーは、それぞれの組織の組織自由エネルギーと、その組織の系全体に対する体積率(phase fraction)の積を、系に存在する組織の種類だけ足し合わせた値になる。よって、この場合の系全体の組織自由エネルギーは、次式にて表される。

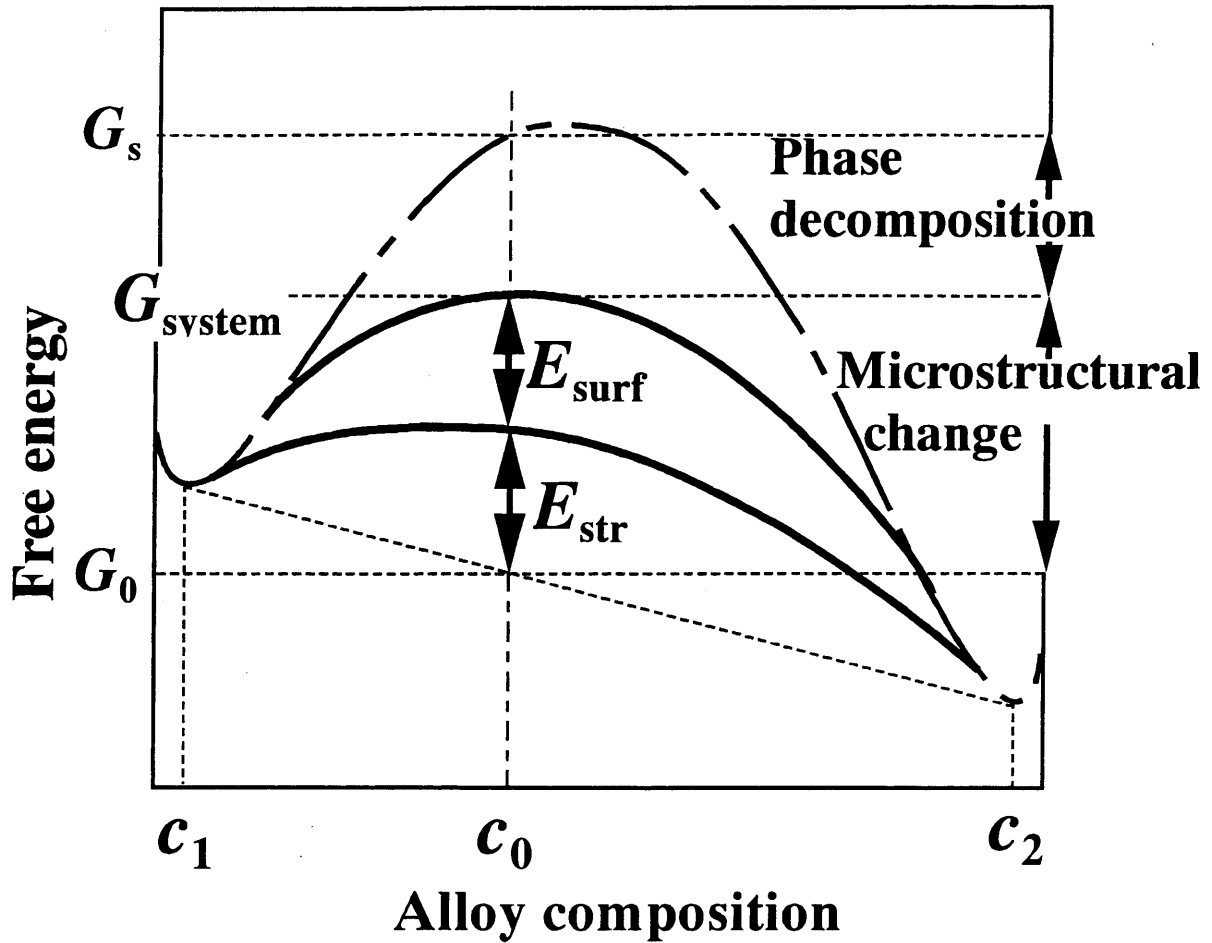


Fig.2-1 A schematic drawing of the free energy changing with phase decomposition and microstructural development. The dashed curve is the chemical free energy of the solid solution. E_{surf} and E_{str} show the interfacial energy and the elastic strain energy, respectively⁽¹⁾⁻⁽³⁾.

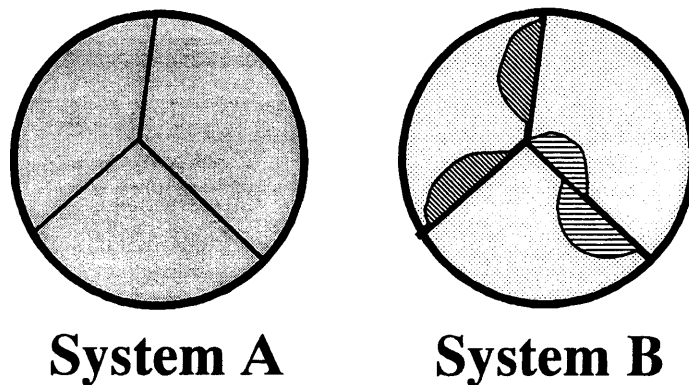


Fig.2-2 Schematic drawings show that: System A is formed by only continuous precipitation. On the other hand, System B is formed by continuous precipitation in the grain and discontinuous precipitation from the grain boundary.

$$G_{\text{system}} = \sum_i \{f_i (G_{0,i} + E_{\text{str},i} + E_{\text{surf},i})\} \quad (i=\text{microstructure}) \quad (2-2)$$

$G_{0,i}$, $E_{\text{str},i}$, $E_{\text{surf},i}$ は、それぞれ、組織*i*の化学的自由エネルギー、弾性歪エネルギーおよび界面エネルギーであり、 f_i はその組織のphase fractionを示す。

なお、本研究では、計算の簡略化のため、 G_{system} を、化学的自由エネルギー、弾性歪エネルギー、界面エネルギーの3つのエネルギーのみで評価している。それは、第3章以降にて取り上げた4種類の合金の相分解過程において観察された組織が、これら3つのエネルギーが支配的となって形成されたと思われるからである。観察される組織によっては、これら以外のエネルギー、例えば粒子間の弾性相互作用エネルギーや磁気的なエネルギーの項を考慮する必要がある。また、(2-2)式では、系全体の組織自由エネルギーを、異なる反応によって形成された各組織の組織自由エネルギーを線形的に足し合わせることで評価し、各組織間の相互作用については考慮していない。組織間の相互作用が、どのように系全体の組織自由エネルギーの評価に影響するか、明らかになっていないからである。

(2-2)式に基づいて各組織の組織自由エネルギーを求め、その熱力学的安定性を比較することにより、組織の変化変化を求めることができる。つまり、熱処理によって出現する可能性のある全ての組織形態に対し、その各々の組織の有する組織自由エネルギーを算出し、これを尺度にして全ての組織形態のエネルギー的階層を理論的に決定することによって、組織変化を導くのである。Fig.2-3の、上の4つの円は、4種類の材料組織を模式的に表したもので、System Aは単相組織、System Bは母相中に立方体形状の析出物が成長している組織、System Cはスピノーダル分解のような微細な濃度揺らぎを、System Dは粒界からラメラ組織が形成されている組織を示している。(2-2)式に基づき、組織形態を定義するパラメータの1つである有効拡散距離、 L に対する、これら各組織の組織自由エネルギー変化を求め、それを模式的に表したのが下のグラフである。相変態がその場におけるエネルギーの最小状態を達成しながら進行すると仮定すれば、求められたエネルギーの階層に従い、エネルギー的に上の組織から下の組織へと変化していくことになる。すなわち、この材料では、有効拡散距離が L_1 まではSystem Aの単相、 L_1 にてSystem Cのような濃度変動が生じ、 L_2 にてSystem Dのような粒界からラメラ組織が形成されて、最終平衡状態に向かうことが予測できる。また、System Bは、どの有効拡散距離においてもその組織自由エネルギーが最小状態にならないため、この組織は、実際には出現しないと予測できる。そして、このよう

な計算を、時効温度・合金組成の条件を変えて行い、各組織の組織自由エネルギー曲線の交点をプロットしていけば、本理論を用いて、広い温度・組成範囲における材料組織の変化過程を予測することが可能である。

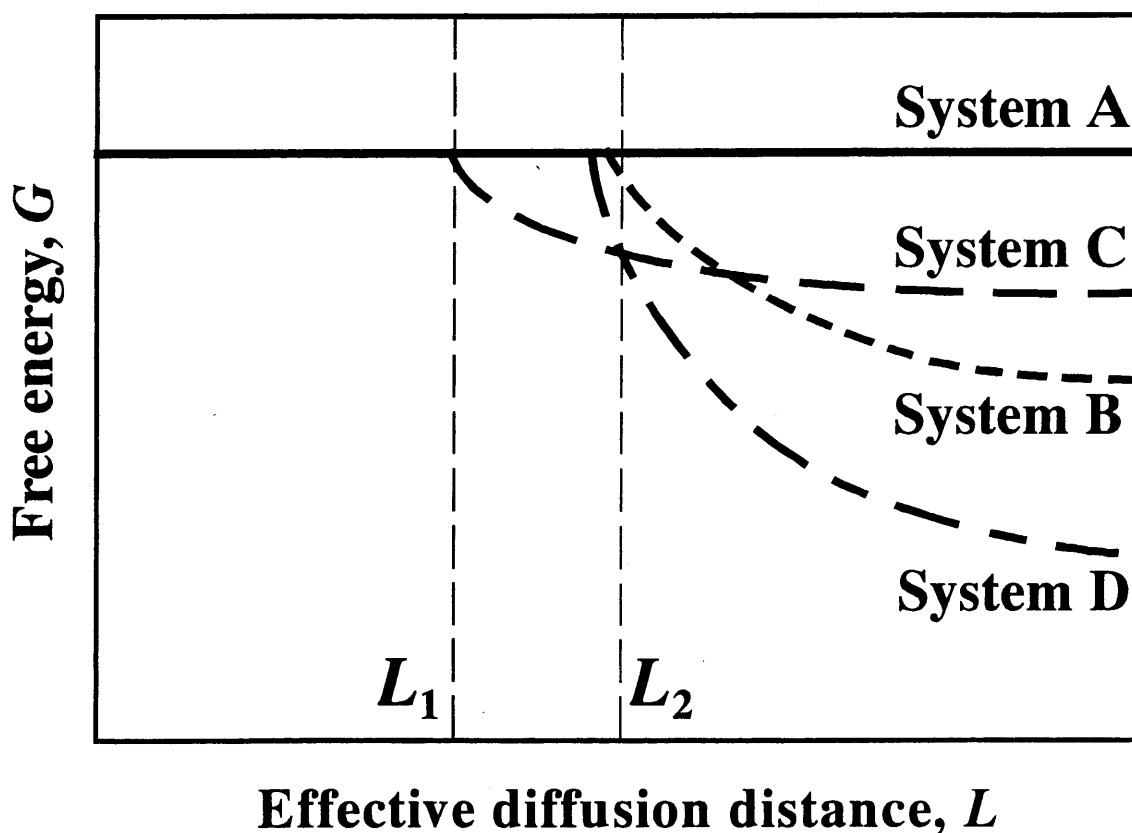
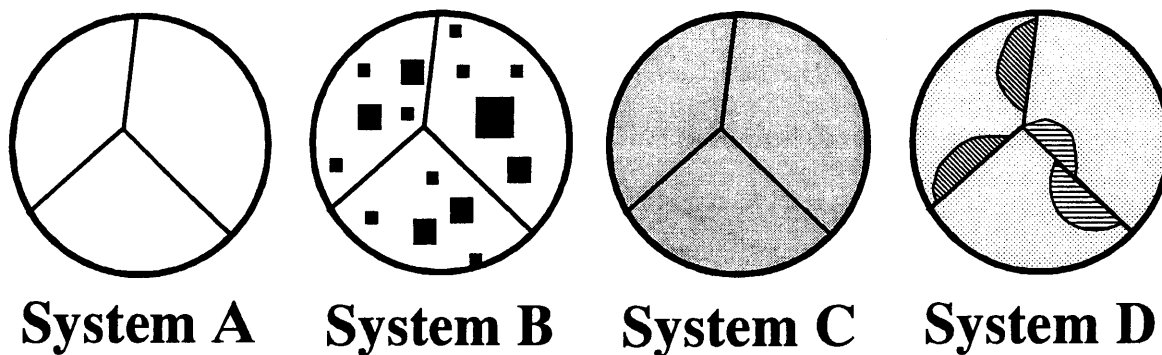


Fig.2-3 Schematic drawings show four kinds of systems and changes in system free energy of each system with the effective diffusion distance.

ただし、前述の計算方法により予測できるのは、有効拡散距離, L に対する組織変化過程である。 L は実際に組織を観察しないと得られない量であり、実用性に欠けるパラメータである。そこで、本研究では、実験結果との比較を容易にするため、また、本理論を用いて予測した計算結果の工学的な利用価値を高めるため、 L を時間, t に変換した。その具体的な方法は、合金や拡散機構によって異なるものの、概ね、相分解の律速機構が界面反応支配であるときに成立する以下の関係式を用いた。

$$t \propto L^2 / D \quad (2-3)$$

ここで、 D は有効拡散係数である。 L に対する組織変化過程を算出した後、(2-3)式を用いて L を t に変換すれば、例えば、横軸が時効時間、縦軸が時効温度の恒温変態曲線(TTT)図を予測することが可能となる。このようにして、時間項のないエネルギー論を用いて、組織の時間変化を取り扱えるようにした。

以上に述べた組織自由エネルギー理論を実合金の相分解過程に応用したのは、これまでに、Cu-Co合金の析出粒子の非整合化⁽⁴⁾⁽⁵⁾、およびAl-Zn合金の析出粒子の形成過程⁽⁴⁾と不連続析出の開始を予測した研究⁽⁶⁾しかない。予測の対象にした合金組成・温度も狭い範囲に限られており、単一の相分解機構によって組織変化が生じる場合の計算しか行っていない。また、2種類のみ組織間のエネルギー的階層を算出したものに過ぎない、有効拡散距離と時間との対応を検討していない等、検討すべき課題も多く、本理論に関する研究が充分に行われているとは言い難い。

そこで本研究では、次章以降にて、組織自由エネルギー理論を4種類の実合金の相分解過程に応用する際、広い合金組成・温度・時間範囲における相分解過程、かつ複数の異なる拡散機構による組織変化を対象にし、より多くの組織形態の組織自由エネルギーを算出して、内部組織の時間変化を予測することを試みる。

参考文献

- (1) 小山敏幸, 宮崎 亨: 日本金属学会誌, **53**(1989), 643.
- (2) 小山敏幸, 宮崎 亨, 土井 稔: 日本金属学会誌, **53**(1989), 651.
- (3) T. Miyazaki and T. Koyama: *Mater. Sci. & Eng.*, **A136**(1991), 151.
- (4) 小山敏幸, 宮崎 亨, 小坂井孝生, 池松陽一: 第99回日本金属学会講演概要, (1986), pp 496.
- (5) 小山敏幸, 小坂井孝生, 宮崎 亨: 第100回日本金属学会講演概要, (1987), pp. 193.
- (6) 川口博史, 小山敏幸, 土井 稔, 宮崎 亨: 第103回日本金属学会講演概要, (1988), pp. 262.

第3章 Nb-Zr合金の 時効析出過程への応用

3-1 緒言

Zr は還元性酸やアルカリ溶液に対して完全な耐食性があり、熱中性子吸収断面積が、金属元素中最小である特徴をもつ。また、Nb は第 2 種超電導体としてよく知られている。そして、これら 2 元素から作られる Nb-Zr 合金は、原子炉の燃料被覆材や炉心構造材⁽¹⁾、超電導材料⁽²⁾として有望視されているため、物性やごく一部の相変態に関する研究は数多く行われている⁽³⁾⁻⁽⁹⁾。しかし、状態図上の広い温度・組成範囲にわたる相分解挙動についての系統的な研究は、ほとんど行われていない。また、本合金系には、Fig.3-1 の平衡状態図⁽¹⁰⁾に示すように、広い温度・組成範囲にわたってβ相の相分解領域が存在している。この miscibility gap の中央組成における格子ミスマッチが 8.7%と非常に大きく、相分解に伴い母相と析出相の間に生じる弾性歪が、相分解挙動に大きく影響を及ぼすことが考えられる。

そこで本研究では、この合金系のβ相の miscibility gap 内における相分解挙動を実験的に検証して、その全体像を明らかにするとともに、弾性拘束が相分解に及ぼす影響について検討することを目的とする。また、組織自由エネルギー理論⁽¹¹⁾⁻⁽¹³⁾を用いて、時効に伴う相分解挙動や整合相分解領域を理論的に予測することを試みる。

3-2 実験的解析

3-2-1 実験方法

Nb-20, 30, 40, 50および60at%Zr合金をAr雰囲気のアーク炉にて溶製し、得られたボタン状試料を厚さ1mm程度に切り出して板状試料とした。これらの試料を真空封入し、β単相領域の1373Kで5.4ks溶体化処理をした後、氷水中に焼き入れた。その後、再び真空封入し、Fig.3-1の状態図上に●で示した673K~973Kの温度域で、種々の時間等温時効を行った。そして、時効温度ごとに積算時効させた同一の試料を、ビッカース硬度計(島津製作所、微小硬度計M型)を用いて、時効に伴う硬度変化を測定した。荷重条件は100g, 15sとし、1つの

試料につきランダムに7点の測定を行い、最大値と最小値を除いた5点の測定値の平均値を硬度とした。また、透過型電子顕微鏡(TEM)(JEOL社, JEM-2000FXまたはJEM-2000EXII, 加速電圧160または200kV)を用いて内部組織を観察した。組成分析には、エネルギー分散型X線分光器(Tracer Nothem社, TN-5500)を用いた。TEM観察用の薄膜試料は、硫酸メタノール液($\text{H}_2\text{SO}_4:\text{CH}_3\text{OH}=1:8$)を使用した電解研磨(電圧10~30V, 液温約210K)により作成した。

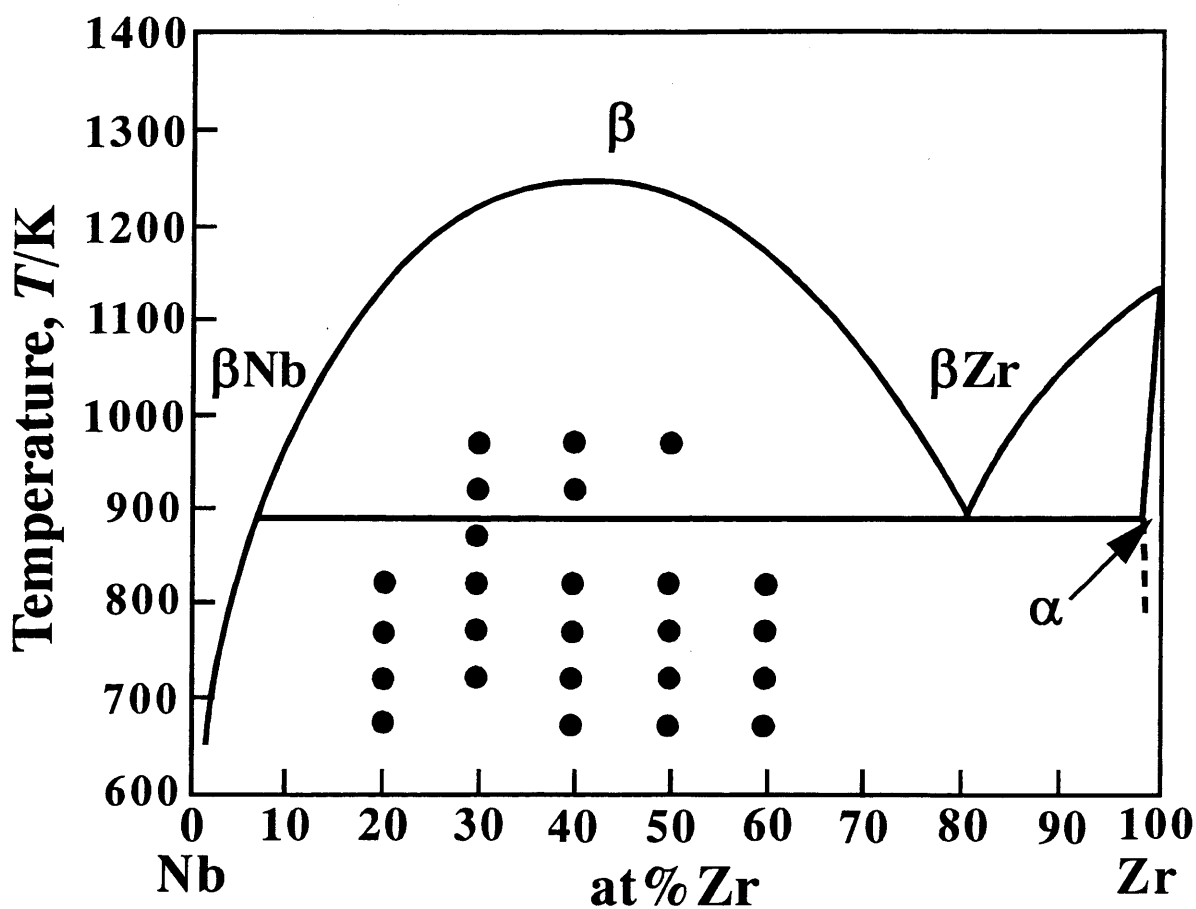


Fig.3-1 The equilibrium phase diagram of Nb-Zr binary alloy⁽¹⁰⁾. The isothermal ageing in present work was performed in the compositions and the temperatures as shown at the circles.

3-2-2 実験結果

(1) 内部組織変化

時効に伴う内部組織変化をTEM観察した結果、本合金系の相分解過程は以下の4種類に大別できることが明らかになった。

Fig.3-2(a)はNb-40at%Zr合金の焼き入れ後、(b), (c)は723Kで時効した試料のTEM写真である。焼き入れ組織(a)では、若干の濃度揺らぎが観察されたが、その濃度コントラストは明瞭なものではなく、相分解までには至っていないと思われる。時効の進行に伴い、(b)のように均一微細な周期構造が観察された。また、(a), (b)それぞれの写真の右上には、それぞれの組織から得られた電子線回折パターンの、(200)回折斑点の拡大写真が示してある。(a)の焼き入れ組織では基本スポットのみが観察されたのに対し、(b)の時効組織には[100]方向にサテライトが観察されたことから、時効に伴いスピノーダル分解による<100>変調構造が形成されていると思われる。さらに時効を続けると、(c)のように板状または棒状の均一微細な析出物が観察された。これは平衡相であるhcp構造の α Zr相であり、このことは、右上の挿入写真に示した暗視野像からも確認できる。

Fig.3-3は、Nb-50at%Zr合金を773Kで時効したときの内部組織変化である。この試料では、時効初期より[100]方向に伸びた板状あるいは棒状の析出物が、結晶粒内に均一に歪コントラストを伴って形成され、(a)から(b), (c)と時効の進行に伴い成長している。これは、時効初期にbcc構造である β Zr相のゾーンが核形成-成長型分解により形成された後、ごく短時間のうちにhcp構造の α Zr相に変態、成長したものと考えられる。

Fig.3-4は、Nb-60at%Zr合金を823Kで時効した試料の内部組織である。この試料では、(a)のように時効初期より α Zr相が転位上や粒界上に不均一に析出しているのが観察された。さらに時効後期には、(b)に示すように周期性のない複雑なコントラストも観察された。これは、 α Zr相の不均一析出が生じているのと同時に、不連続析出が進行していると考えられる。

Fig.3-5は、Nb-40at%Zr合金を固体偏晶反応温度よりも高温の973Kで時効したときの内部組織である。写真左上部から中央下部にかけて粒界が存在し、それを境に右側では、白と黒のコントラストが複雑に絡み合った組織が観察された。かつ、組成分析を行った結果、写真中に矢印で示した場所が、この温度における平衡組成に近い β Nb相と β Zr相に相分離していた。また、粒界より左側では、相分解は生じておらず β 単相組織であった。これより、この組織は粒界からの不連続析出によって形成されたと考えられる。

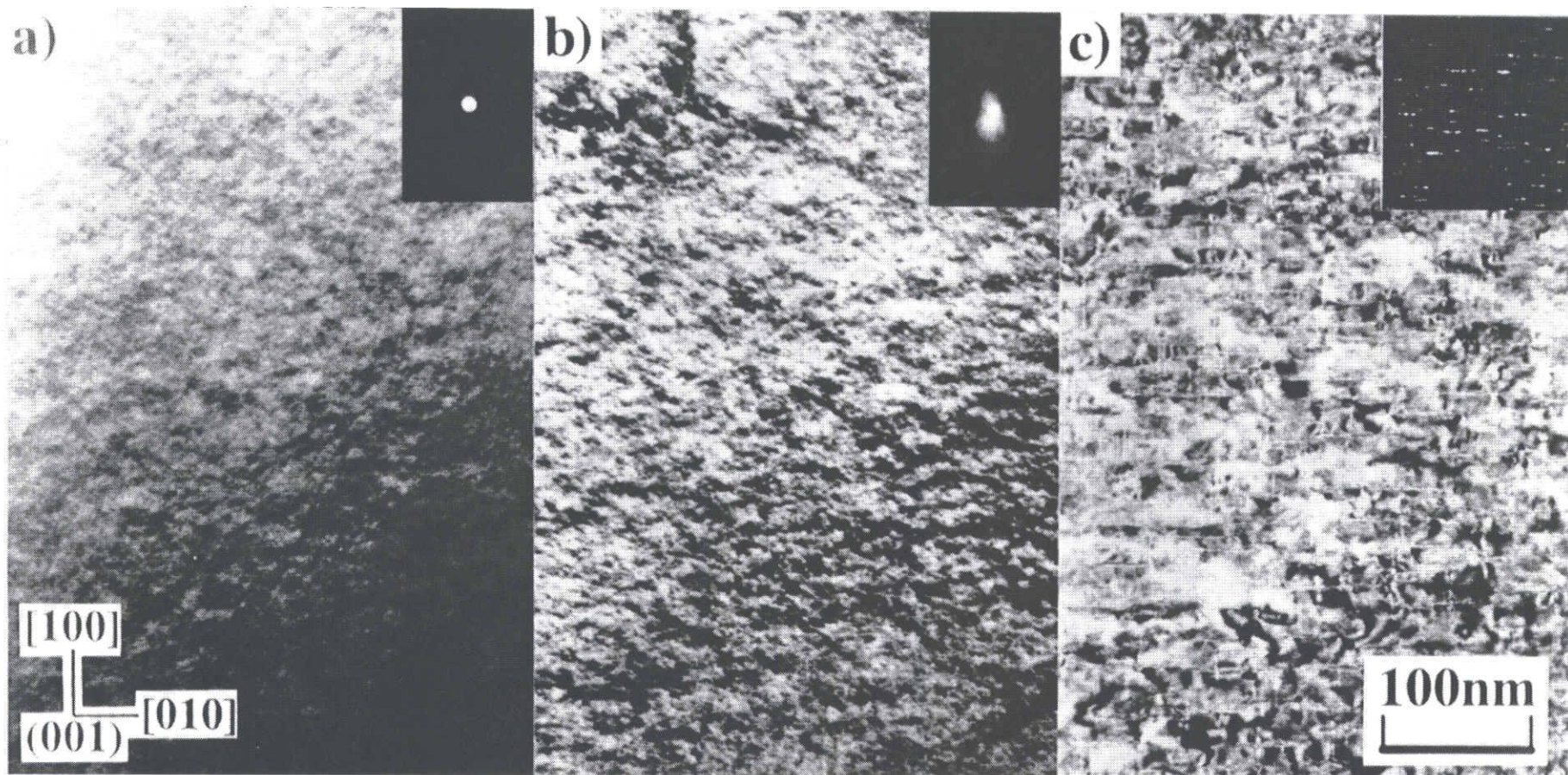


Fig.3-2 TEM images of Nb-40at%Zr alloy (a)as-quenched, aged at 723K for (b)28.8ks and (c)864.0ks.

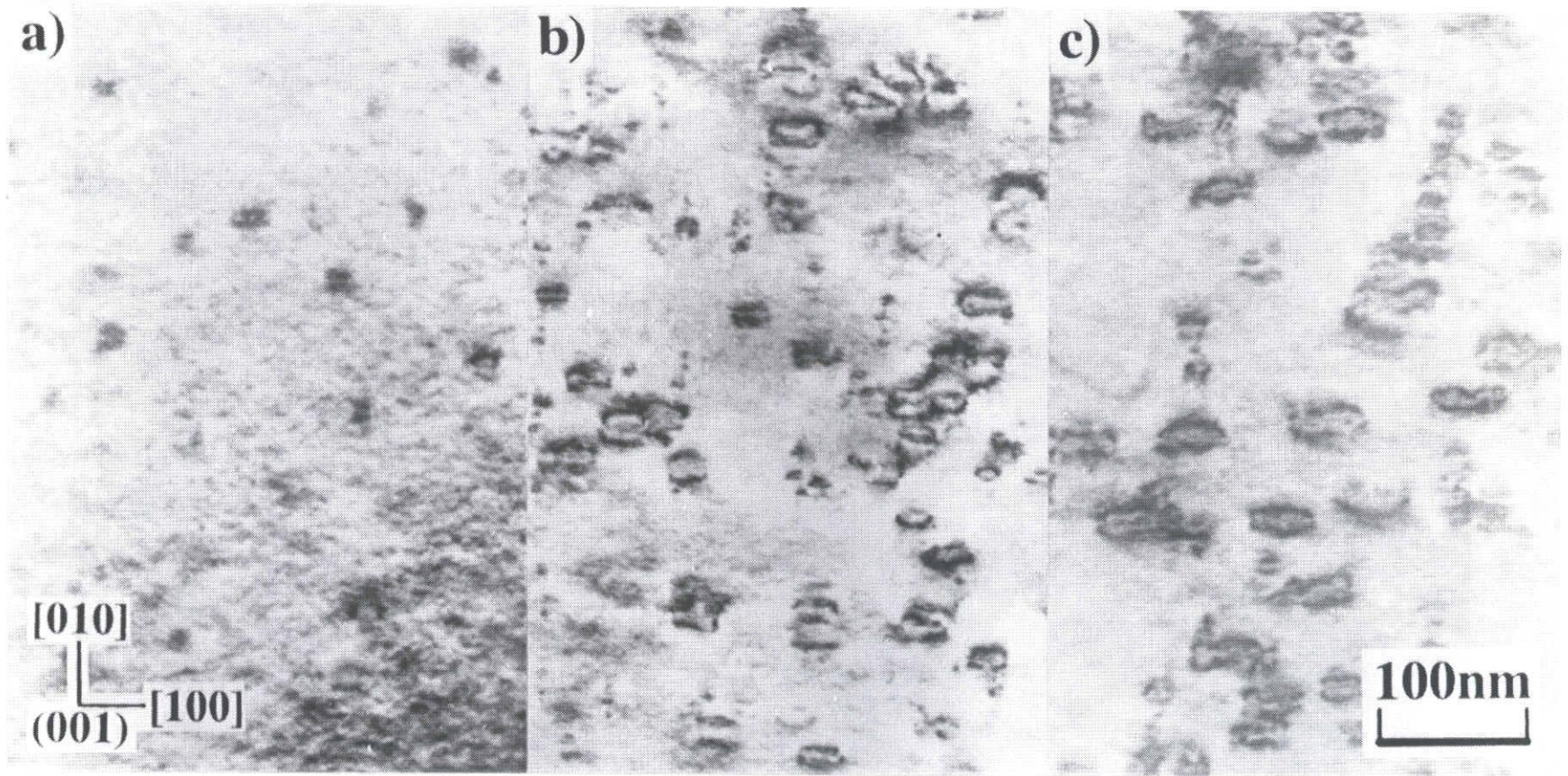


Fig.3-3 TEM images of Nb-50at%Zr alloy aged at 773K for (a) 1.8ks, (b) 3.6ks and (c) 86.4ks.

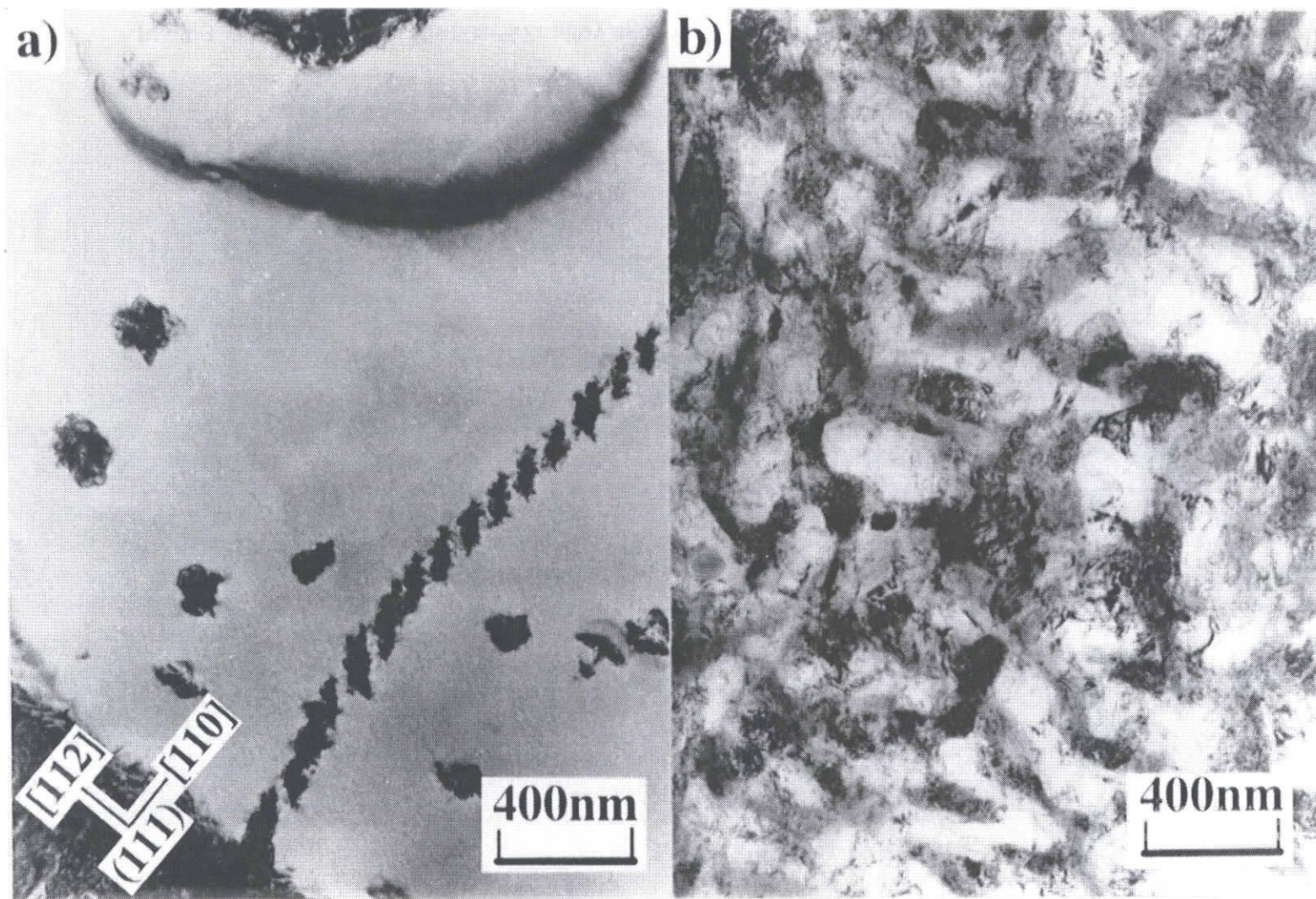


Fig.3-4 TEM images of Nb-60at%Zr alloy aged at 823K for (a) 10.8ks and (b) 172.8ks.

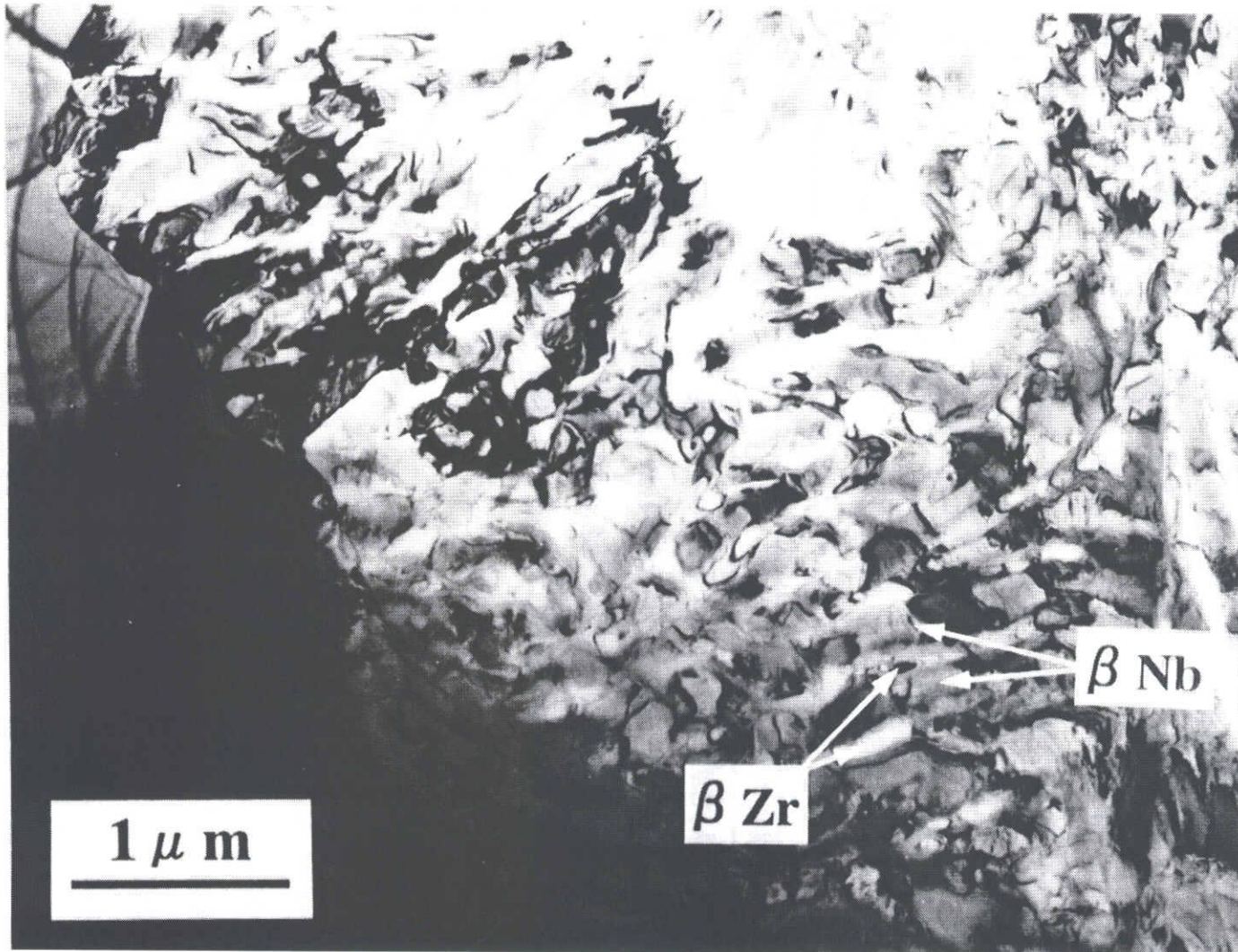


Fig.3-5 TEM image of Nb-40at%Zr alloy aged at 973K for 57.6ks.

(2) 硬度測定結果

前項のTEM観察により確認された相分解過程の違いは、ビッカース硬度測定からも明らかになった。

Fig.3-6は、各温度における時効時間に伴うビッカース硬度変化を示している。(a)に示すように、Nb-30at%Zr合金を個体偏晶反応温度より高温の923K、973Kで時効した試料は、時効に伴い硬度が減少している。それに対し、固体偏晶反応温度より低温の他の3温度では、硬度は時効に伴い上昇した。しかも、時効温度が低い試料ほど硬度上昇の開始時間が遅くなり、かつ上昇の度合いが大きくなった。それぞれの試料をTEM観察したところ、前者は不連続析出により β 平衡相へ相分離しており、後者はスピノーダル分解により変調構造を形成した後、 α Zr相が均一に析出していた。

(b)のNb-40at%Zr合金でも同様に、923Kおよび973Kで時効し硬度が減少した試料では不連続析出組織が、673~773Kで時効し硬度が上昇した試料では、変調構造組織および α Zr相の均一析出組織が観察された。

これより、固体偏晶反応温度より高温で時効した試料は、不連続析出による組織の粗大化のために硬度が減少し、低温で時効した試料は、スピノーダル分解および α Zr相の均一析出に伴う析出硬化により硬度が上昇したと解釈できる。

なお、Nb-40at%Zr合金を823Kで時効した試料では、核形成-成長型分解による β ゾーンの形成および α Zr相の均一析出が観察されたが、時効に伴う硬度の著しい変化は見られなかった。

以上、TEMおよびビッカース硬度測定により観察された4種類の相分解過程をまとめると、以下のようになる。

- ① β 単相 → β Nb+ β Zr (スピノーダル分解) → β Nb+ α Zr (均一析出)
- ② β 単相 → β Nb+ β Zr (核形成-成長型分解) → β Nb+ α Zr (均一析出)
- ③ β 単相 → β Nb+ α Zr (不均一析出)
- ④ β 単相 → β Nb+ β Zr (不連続析出)

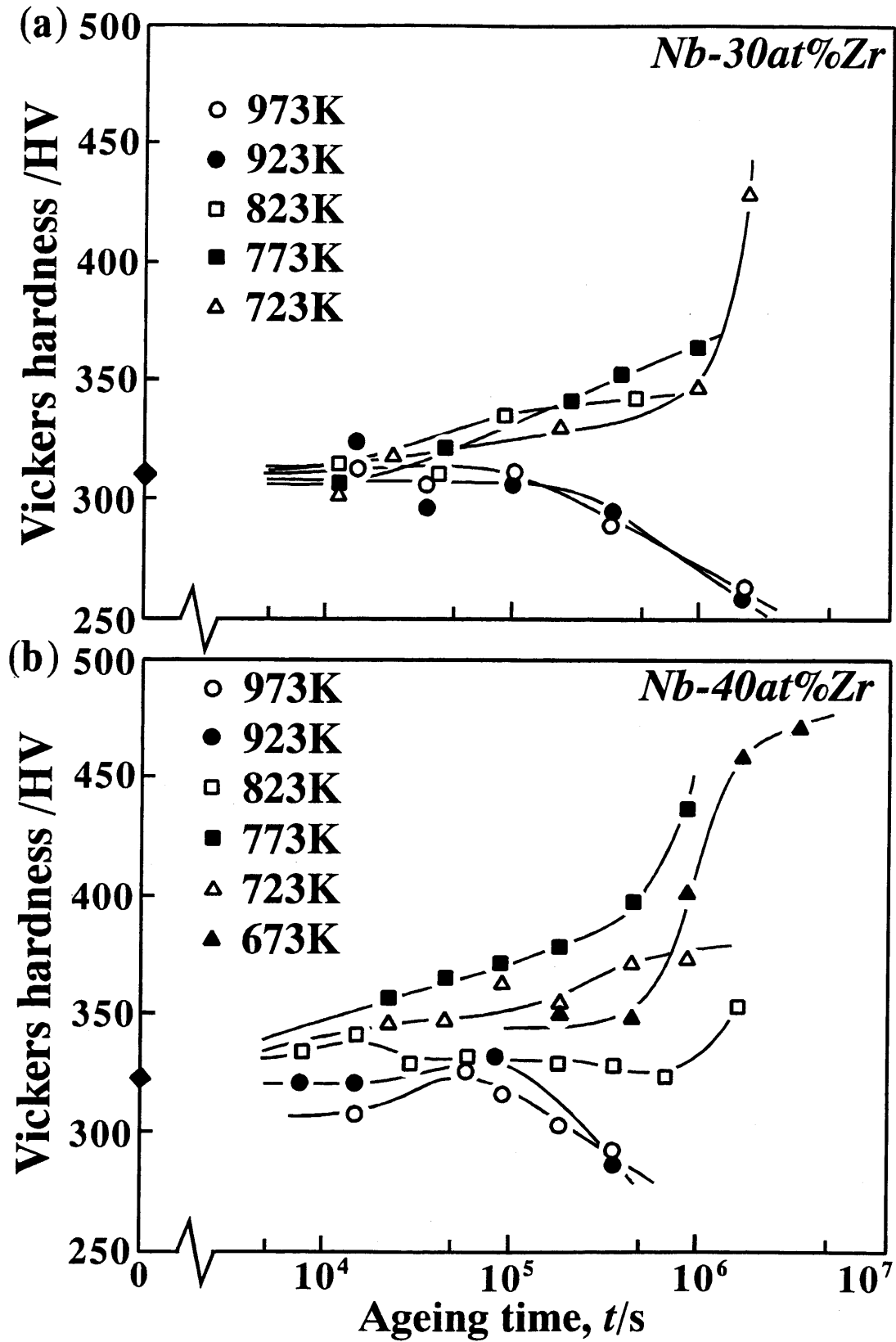


Fig.3-6 Changes in Vickers hardness with aging for various temperatures in (a) Nb-30at%Zr and (b) Nb-40at%Zr.

(3) TTT 図の決定

前項のTEM写真に示した試料以外の組成・温度における内部組織変化についても同様に観察を行い、その結果を恒温変態曲線図(TTT図)にまとめた。Fig.3-7に5組成のTTT図を示す。各TTT図中の水平線は固体偏晶反応温度に対応している。また、図中の○印はβ単相、●印はスピノーダル分解による変調構造、■印はαZr相の均一析出、□印はαZr相の不均一析出、△印は不連続析出組織が観察された点を表している。これより、どの組成においても固体偏晶反応温度より高温では、過飽和β相が不連続析出によりただちに(βNb+βZr)非整合2相分解組織に移行する。そして、時効温度が低下するに従い、β単相より平衡相であるαZr相が不均一または均一に析出し、さらに低温域では、α相の析出に先立ってβ相のスピノーダル分解が生じることがわかる。

これらの観察結果より、スピノーダル分解の開始を示す恒温変態曲線を図中の点曲線のように、αZr相の均一析出の開始を示すそれを実曲線のように引くことができる。なお、原理的にはスピノーダル分解に潜伏期は存在しない。本研究では、TEM観察によって得られた電子線回折パターンにサテライトが観察された組織をスピノーダル分解組織と見なし、実験精度に依存した見かけ上のTTT曲線を導入した。これより、Nb-30at%Zr合金では固体偏晶反応温度より低温のほとんどの温度域において、β相のスピノーダル分解およびαZr相の均一析出が生じているが、合金組成が純Nb、純Zrに近づくにつれ、スピノーダル分解による変調構造の形成領域およびαZr相の均一析出領域が低温側に押し下げられているのが明らかである。そして、Nb-20および60at%Zr合金においては、今回実験を行った温度域では、スピノーダル分解は観察されなかった。また、Nb-40~60at%Zr合金においては、αZr相の均一析出が始まる時間はほとんど変わらないものの、Nb-20, 30at%Zr合金とZr濃度が低下するに従い、その形成開始時間が著しく遅くなった。

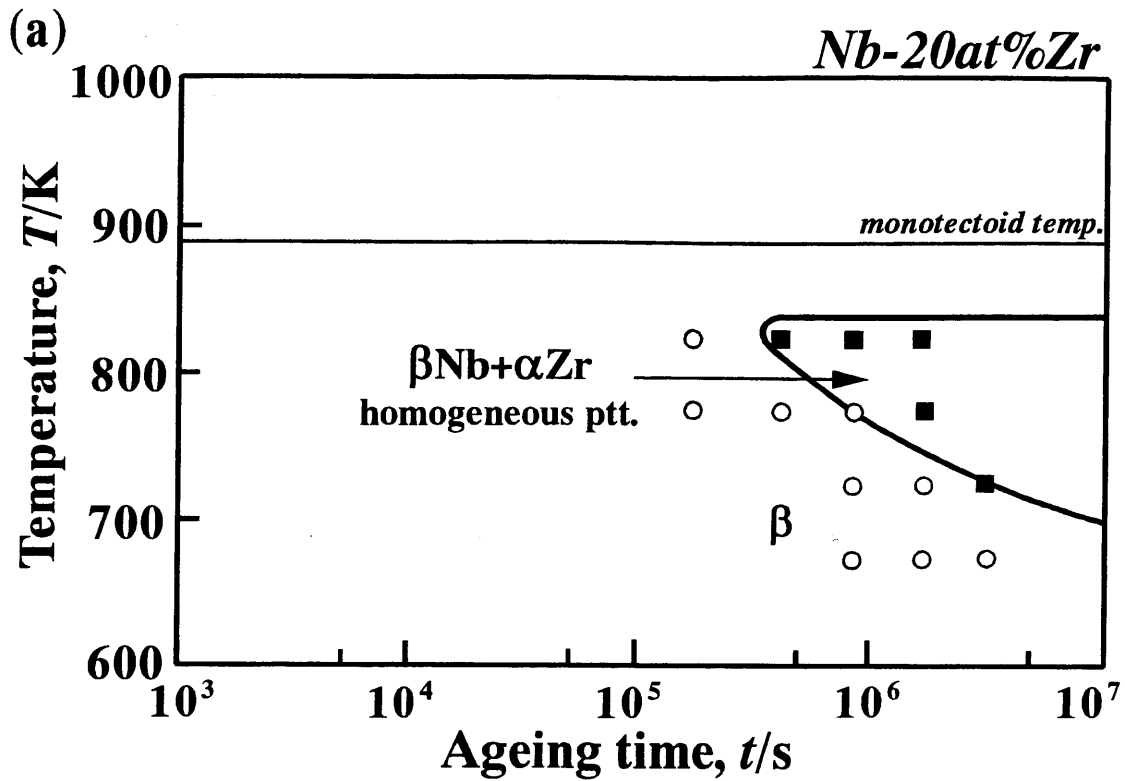


Fig.3-7 The experimental TTT diagrams of (a)Nb-20at%Zr, (b)Nb-30at%Zr, (c)Nb-40at%Zr, (d)Nb-50at%Zr, (e)Nb-60at%Zr alloys. The each horizontal line corresponds to the monotectoid temperature. The β single phase at open circles, the spinodal decomposition at solid circles, the αZr homogeneous precipitation at solid squares, the αZr heterogeneous precipitation at open squares and the discontinuous precipitation at triangles were observed, respectively. The dashed curves show the start of the spinodal decomposition, and solid curves show the start of the αZr homogeneous precipitation.

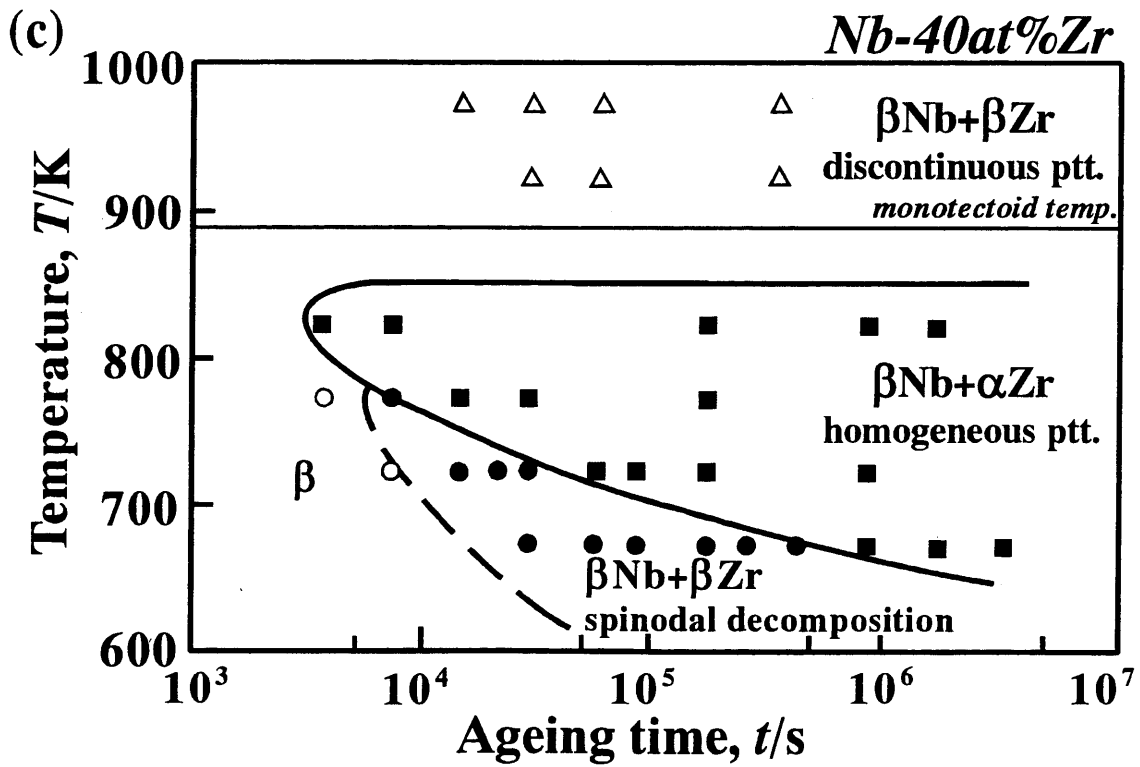
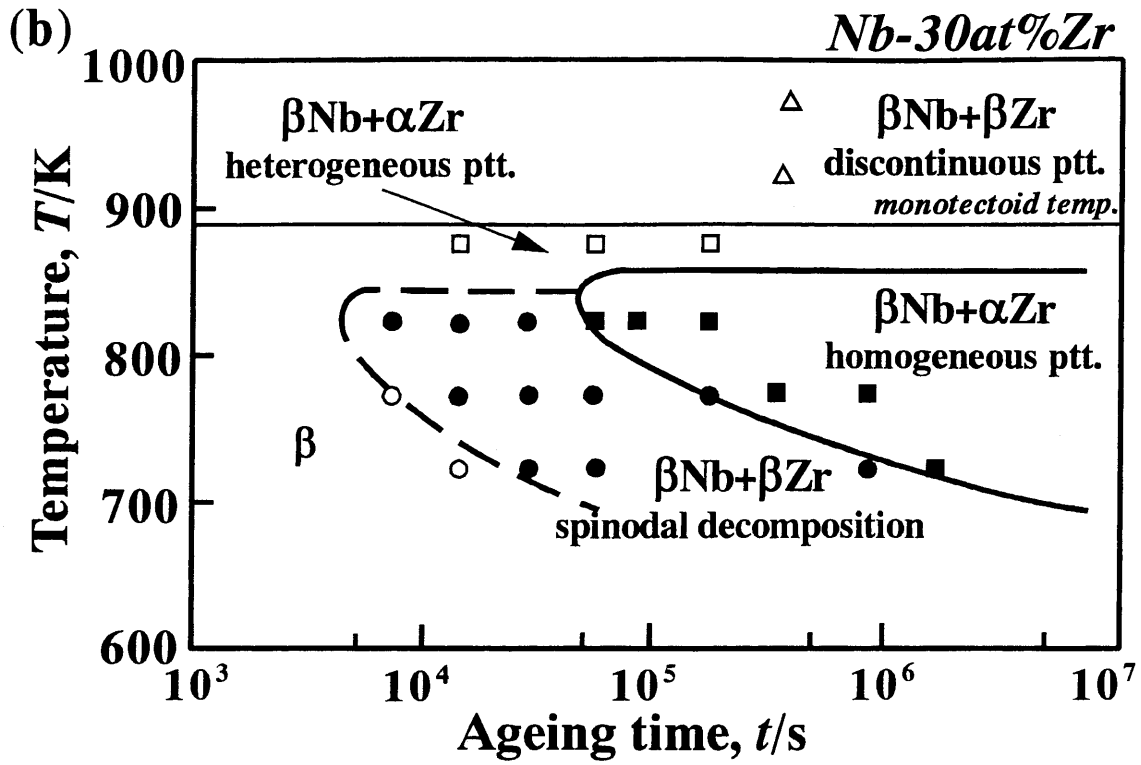


Fig.3-7 Continued from previous page.

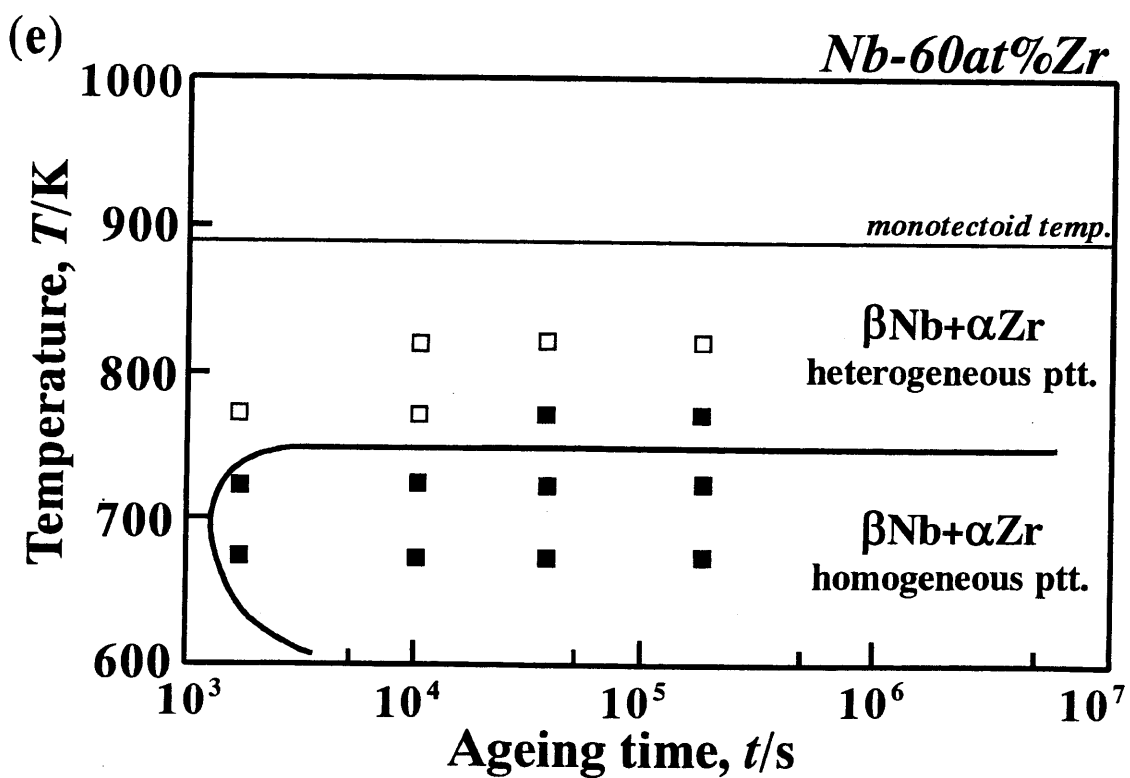
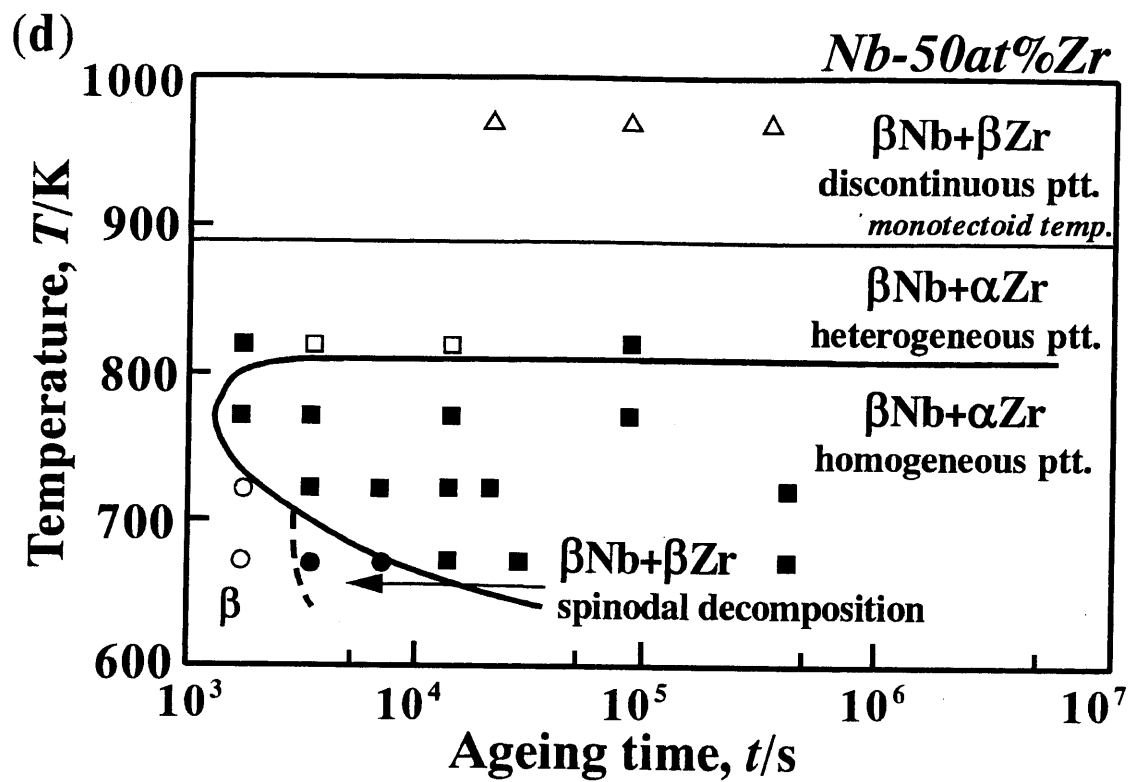


Fig.3-7 Continued from previous page.

(4) 整合相分解領域の決定

次に、各組成・温度において観察された相分解過程を平衡状態図⁽¹⁰⁾上にプロットすると、Fig.3-8のようになる。Miscibility gapの中央組成および最も低温域の●印では、時効初期にスピノーダル分解により変調構造が形成され、それよりも高温の■印では、核形成-成長型分解によりβゾーンが形成された後、α_{Zr}相が均一に析出した。また、さらに高温の□印は時効初期より転位上や粒界上にα_{Zr}相が不均一に析出したことを示し、個体偏晶反応温度より高温の△印は、不連続析出によりβ平衡相に相分離したことを示している。なお、Nb-20at%Zr合金を673Kで時効した場合には、長時間時効したにもかかわらずβ単相からの組織変化が観察されず、相分解過程が特定できなかったためこの図には示していない。

■印では、Fig.3-3に示すように粒内に均一に形成された析出物に明瞭な歪コントラストが伴うことから、母相との整合性が保たれていると思われる。それに対し□印では、このような均一な析出物は全く観察されなかった。これは、□の点では、β相の相分解のための駆動力よりも相分解に伴って生じる弾性歪エネルギーの方が大きいため、miscibility gapの中にありながら均一に2相分解することができず、Fig.3-4に示すようにエネルギー的に不安定な転位または粒界から、直接平衡相のα_{Zr}相が析出したと推測される。よって、本合金系の整合バイノーダル線は■印と□印の間にあると考え、Fig.3-8の太実線のように決定した。また整合スピノーダル線は、●印と■印の間の太点線のように決定した。

これより、整合バイノーダル線と整合スピノーダル線が接する臨界点は823Kと873Kの間にあり、本合金系の整合相分解領域は、化学的バイノーダル線の頂上部より400Kほど低温側に押し下げられていることが明らかになった。また、化学的バイノーダル線がNb-40at%Zr付近を境にNb-rich側とZr-rich側でほぼ対称的な形となっているのに対し、整合バイノーダル線はNb-30at%Zr付近を境に著しく非対称的な形になった。これは、相分解に及ぼす弾性拘束の影響に組成依存性が存在し、化学的スピノーダル温度と本実験で求められた整合スピノーダル温度の差が合金組成によって異なることを示している。

本合金系に関する過去の研究の中で、Flewittは、Nb-16~40at%Zr合金の内部組織変化を主にTEMを用いて実験的に追求している⁽¹⁴⁾。この研究では、Nb-26.6~40.1at%Zr合金においては固体偏晶反応温度より高温でもスピノーダル分解組織が観察され、その結果より決定された整合スピノーダル線は、Fig. 3-8の細点線で示したように、本研究のそれよりも100~150K程高温にある。この両者の違いの正確な原因は不明である。しかしFlewittは、Nb-30~40at%Zr合金の個体偏晶反応温度よりも低温域、およびこれよりも高Zr組成の合金

の相分解挙動についての詳細な研究は行っておらず、本研究で初めて明らかにされたこれらの組成・温度範囲での4種類の相分解挙動を説明できない位置に整合スピノーダル線を導いている。そのため、Flewittの研究よりも広い組成・温度範囲で観察された結果に基づき導いた本研究の整合相分解領域の方が、信頼性の高い結果であると考えられる。

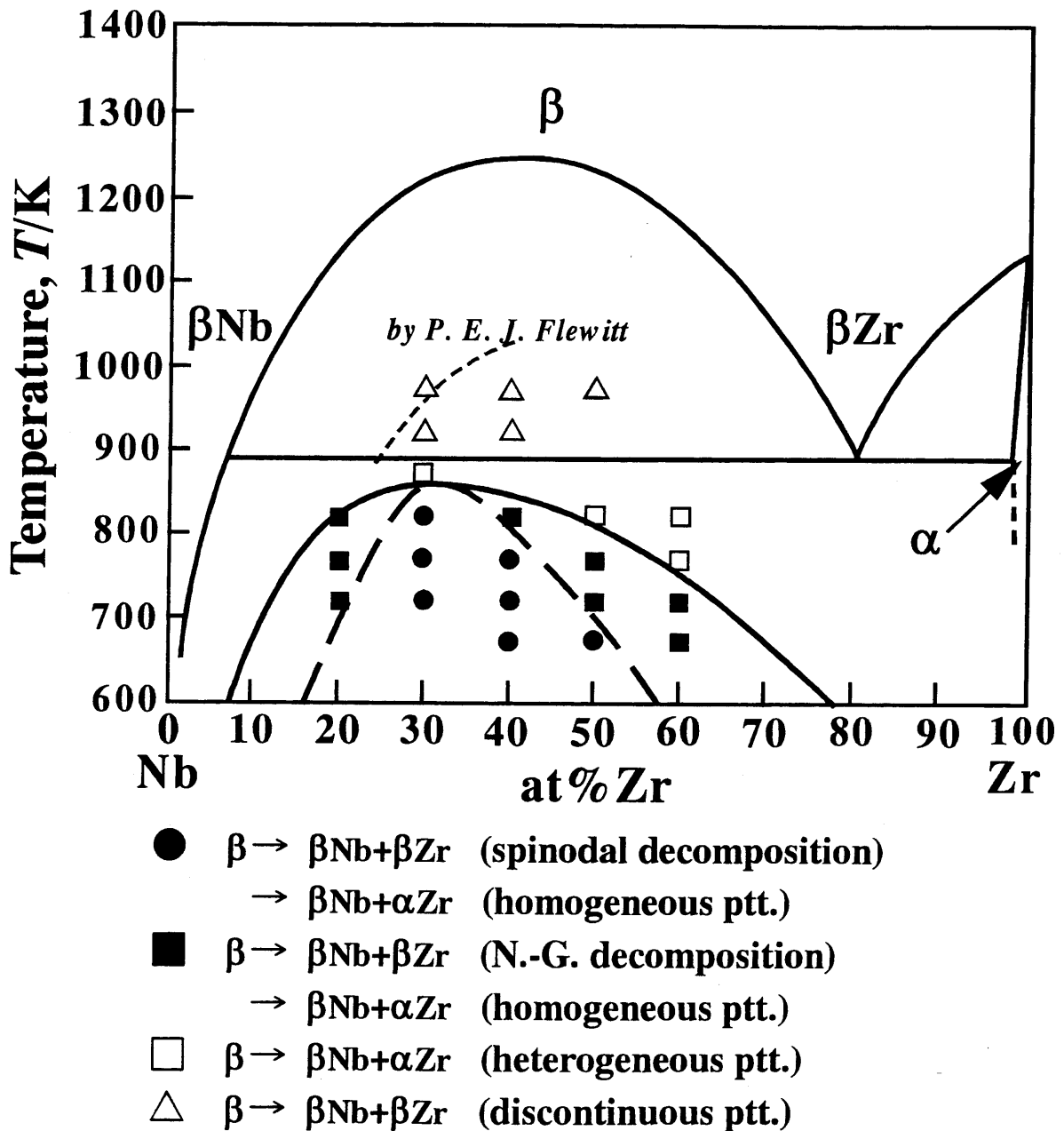


Fig.3-8 The Nb-Zr binary phase diagram showing the sequences of microstructural development with the various marks. The bold solid curve and the bold dashed curve show the experimental coherent binodal and spinodal line, respectively. The narrow dashed curve is the coherent spinodal line obtained by P. E. J. Flewitt⁽¹⁴⁾.

3-3 組織自由エネルギー理論に基づく解析

3-3-1 計算方法

(1) 化学的自由エネルギーの評価

A と B の元素から成る 2 元系固溶体 1mol 当たりの化学的自由エネルギー, G は、正則溶体近似を用いて次式で表される。

$$G(c, T) = G_A(1-c) + G_B c + \Omega_{AB} c(1-c) + RT \{c \ln c + (1-c) \ln(1-c)\} \quad (3-1)$$

G_i は純粋 i 成分 1mol 当たりの化学的自由エネルギー、 c は成分 B の濃度、 T は絶対温度、 Ω_{AB} は AB 最近接原子間の相互作用パラメータ、 R は気体定数である。そして、平均組成、 c_0 の合金が c_1, c_2 の 2 相に相分離したときの組織 1mol 当たりの化学的自由エネルギー、 G_0 は、析出相の体積分率、 f を用いて次式で与えられる。

$$\begin{aligned} G_0 &= G(c_1, T)(1-f) + G(c_2, T)f \\ f &= (c_0 - c_1)/(c_2 - c_1) \end{aligned} \quad (3-2)$$

(2) 弾性歪エネルギーの評価

弾性歪エネルギー, E_{sr} は、これまでに様々なモデルによる評価法が報告されているが、本計算では、森と村により提唱された非等方弾性論に基づくマイクロメカニクス法⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾を適用する。

多数の回転楕円体析出物を含む組織 1mol 当たりの弾性歪エネルギーは、Hook の法則、平衡方程式⁽¹⁷⁾、ガウスの発散定理を用いて、森と村により次のように与えられている。

$$E_{sr} = -(1/2)f(1-f)\sigma_{ij}^l e_{ij}^{T*} V_m \quad (3-3)$$

ここで、 σ_{ij}^l は無限の母相に存在する 1 個の析出物の内部応力、 e_{ij}^{T*} は eigen 歪、 V_m はモル体積である。このとき、変位は定常状態、つまり母相と析出相の濃度が決まれば変位場が瞬間的に決まり、かつ、外力および材料の表面に作用する応力もないと仮定している。また、以下の計算では、弾性体モデルとして立方晶直交異方性体を考える。

eigen 歪は析出物と母相間の格子ミスマッチ、 η に相当するので、歪場が pure dilatation と仮定すれば次式で表される。

$$\begin{aligned}
e_{ij}^{T^*} &= \eta(c_2 - c_1)\delta_{ij} \\
\eta &= (1/a)(\partial a / \partial c) \\
\delta_{ij} &= \begin{cases} 1 (i = j) \\ 0 (i \neq j) \end{cases}
\end{aligned} \tag{3-4}$$

(3-4)式を(3-3)式に代入すれば、

$$E_{\text{sr}} = -(1/2)\eta(c_2 - c_1)f(1-f)(\sigma_{11}^I + \sigma_{22}^I + \sigma_{33}^I)V_m \tag{3-5}$$

(3-5)式をさらに変形する。Hook の法則より、内部応力、 σ_{11}^I は析出相の弾性定数、 C_{ijkl}^* 、全歪(拘束歪)、 e_{kl}^c および eigen 歪を用いて以下のように表される。

$$\begin{aligned}
\sigma_{11}^I &= C_{11kl}^*(e_{kl}^c - e_{kl}^{T^*}) \\
&= C_{1111}^*(e_{11}^c - e_{11}^{T^*}) + C_{1122}^*(e_{22}^c - e_{22}^{T^*}) + C_{1133}^*(e_{33}^c - e_{33}^{T^*})
\end{aligned} \tag{3-6}$$

今、立方晶直交異方性体を考えているので $C_{1122}^* = C_{1133}^* = C_{12}^*$ 、回転楕円体の回転軸を z 方向にとれば $e_{11}^c = e_{22}^c$ 、および(3-4)式より、(3-6)式は、

$$\sigma_{11}^I = (C_{11}^* + C_{12}^*)\{e_{11}^c - \eta(c_2 - c_1)\} + C_{12}^*\{e_{33}^c - \eta(c_2 - c_1)\} \tag{3-7}$$

同様に、

$$\sigma_{22}^I = (C_{11}^* + C_{12}^*)\{e_{11}^c - \eta(c_2 - c_1)\} + C_{12}^*\{e_{33}^c - \eta(c_2 - c_1)\} \tag{3-8}$$

と表される。また、

$$\begin{aligned}
\sigma_{33}^I &= C_{33kl}^*(e_{kl}^c - e_{kl}^{T^*}) \\
&= C_{3311}^*(e_{11}^c - e_{11}^{T^*}) + C_{3322}^*(e_{22}^c - e_{22}^{T^*}) + C_{3333}^*(e_{33}^c - e_{33}^{T^*}) \\
&= 2C_{12}^*\{e_{11}^c - \eta(c_2 - c_1)\} + C_{11}^*\{e_{33}^c - \eta(c_2 - c_1)\}
\end{aligned} \tag{3-9}$$

となり、(3-7)~(3-9)式より次式が導かれる。

$$\sigma_{11}^I + \sigma_{22}^I + \sigma_{33}^I = (C_{11}^* + 2C_{12}^*)\{2e_{11}^c + e_{33}^c - 3\eta(c_2 - c_1)\} \tag{3-10}$$

(3-10)式を(3-5)式に代入して、

$$E_{\text{str}} = -(1/2)\eta(c_2 - c_1)f(1-f)(C_{11}^* + 2C_{12}^*)(2e_{11}^c + e_{33}^c - 3\eta(c_2 - c_1))V_m \quad (3-11)$$

次に、(3-11)式における全歪、 e_{11}^c と e_{33}^c の導出法を述べる。この2つの全歪を求めるために以下の2式を用いる。1つは Eshelby の等価介在物の概念⁽¹⁸⁾で、以下の式で表される。

$$\sigma_{ij}^I = C_{ijkl}(e_{kl}^c - e_{kl}^T) = C_{ijkl}^*(e_{kl}^c - e_{kl}^{T*}) \quad (3-12)$$

ここで C_{ijkl} は母相の弾性定数、 e_{kl}^T は等価変態歪である。実際の2相組織は、母相と析出物の弾性定数が互いに異なる inhomogeneous な場合が多い。しかし、弾性論では、両者が等しい homogeneous な場合の方がはるかに解析しやすい。そこで、Eshelby は、この式により inhomogeneous な歪場を homogeneous な歪場に変換して再現しようとした。 e_{kl}^{T*} はそのために導入された仮想的な歪である。つまり、実際には弾性定数、 C_{ijkl}^* および格子ミスマッチ、 e_{kl}^{T*} の析出物がつくる歪場を、弾性定数、 C_{ijkl} 、格子ミスマッチ、 e_{kl}^T の析出物がつくる歪場で代用するのである。もう1つは e_{kl}^c と e_{kl}^T の関係式で、以下の平衡方程式⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾から導かれるものである。

$$\begin{aligned} e_{ij}^c &= S_{ijkl}e_{kl}^T \\ &= (1/4)\pi C_{ijkl}G_{ijkl}e_{kl}^T \end{aligned} \quad (3-13)$$

ここで S_{ijkl} は Eshelby テンソル、 G_{ijkl} は弾性定数の異方性をフーリエ級数で表したもので、析出物が回転楕円体で表される場合、そのアスペクト比の関数として与えられている⁽¹⁵⁾⁽¹⁹⁾。(3-12)式より、

$$\begin{aligned} (C_{11}^* + 2C_{12}^*)\eta(c_2 - c_1) \\ = (C_{11}^* + C_{12}^* - C_{11} - C_{12})e_{11}^c + (C_{12}^* - C_{12})e_{33}^c + (C_{11} + C_{12})e_{11}^T + C_{12}e_{33}^T \end{aligned} \quad (3-14)$$

$$\begin{aligned} (C_{11}^* + 2C_{12}^*)\eta(c_2 - c_1) \\ = 2(C_{12}^* - C_{12})e_{11}^c + (C_{11}^* - C_{11})e_{33}^c + 2C_{12}e_{11}^T + C_{11}e_{33}^T \end{aligned} \quad (3-15)$$

また、(3-13)式より、

$$\begin{aligned} 4\pi e_{11}^c - \{(C_{11} + C_{12})(G_{1111} + G_{1212}) + 2C_{12}G_{1313}\}e_{11}^T \\ - \{C_{12}(G_{1111} + G_{1212}) + C_{11}G_{1313}\}e_{33}^T = 0 \end{aligned} \quad (3-16)$$

$$4\pi e_{33}^c - \{2(C_{11} + C_{12})G_{1313} + 2C_{12}G_{3333}\}e_{11}^T - \{2C_{12}G_{1313} + C_{11}G_{3333}\}e_{33}^T = 0 \quad (3-17)$$

(3-14)~(3-17)式の連立 1 次方程式を解くことにより e_{11}^c と e_{33}^c を求めることができ、(3-11)式に代入すればよい。

V_m は合金の平均組成, c_0 に比例すると仮定することにより、次式で表される⁽¹¹⁾⁻⁽¹³⁾。

$$V_m = (M_A / \rho_A)(1 - c_0) + (M_B / \rho_B)c_0 \quad (3-18)$$

ここで、 M_i, ρ_i は i 原子の原子量および密度である。

(3) 界面エネルギーの評価

界面エネルギーが結晶学的方位に対して等方的である場合、組織 1mol 当たりの界面エネルギー, E_{surf} は次式のように与えられる⁽¹¹⁾⁻⁽¹³⁾。

$$E_{\text{surf}} = A\gamma_s V_m \quad (3-19)$$

A は組織単位体積当たりの析出相と母相間の界面積で、宮崎、小山らにより、析出相の体積分率, f と平均析出粒子間距離, L の関数として、次のように表されることが導かれている⁽¹¹⁾⁽¹³⁾。

$$A = \alpha f(1 - f)/L \quad (3-20)$$

α は析出相のサイズ分布、形状、母相内における空間的な配置に依存する値で、宮崎、小山らにより、球状析出物が存在する組織やまだら構造、変調構造組織等、様々な組織における α の値を導出している⁽¹¹⁾⁽¹³⁾。回転楕円体析出物が母相内に分散している組織の場合、ある一定のアスペクト比をもった様々なサイズの析出物が母相内に分散している組織を図にし、これを画像解析することにより α の値を求めている。このとき、粒子の体積は LSW 理論のサイズ分布より与えられる球状粒子の体積に等しいとし、各回転楕円体析出物の回転軸はランダムに x, y, z 方向を向き、かつ、その中心位置は母相内の空間にランダムに存在していると仮定している。

γ_s は界面エネルギー密度で、界面が整合である場合は、界面を構成する 2 相の濃度差の 2 乗に比例し⁽²⁰⁾、次の式で与えられる。

$$\gamma_s = {}^c\gamma_s (c_2 - c_1)^2 \quad (3-21)$$

γ_s は濃度差が 1 の時の界面エネルギー密度である。また、界面が非整合である場合は、組成にほとんど依存せず定数であるとした。

$$\gamma_s^i = \gamma_s \quad (3-22)$$

(4) 平均析出粒子間距離と時間の関係

前項までに述べた各エネルギーの評価式に時間, t の項はなく、 t に相当する平均析出粒子間距離, L の関数として与えられている(一般に時効の進行に伴い L は増加するからである)。よって、このまま各エネルギーを算出し組織自由エネルギー理論に基づいて予測できるのは、 L に対する内部組織変化である。 L は実際に組織を観察しないと得られない量であり、汎用性に欠けるパラメータであるため、より実用的なパラメータである時間, t に変換することを試みる。

Fick の第 1 法則より、拡散係数, D の次元は m^2/s であることが分かる。よって D は、拡散距離, l 、拡散時間, t 、比例定数, k を用いて、一般的に次式のように表すことができる。

$$D = k(l^2/t) \quad (3-23)$$

よって、

$$t = k(l^2/D) \quad (3-24)$$

となる。平均析出粒子間距離, L が、その L に対応する組織を形成するのに必要な有効拡散距離に等しく、 D を対象とする合金の相互拡散係数, \tilde{D} とすれば、

$$t = k(L^2/\tilde{D}) \quad (3-25)$$

と表される。この式を用いて L を t に変換することができる。

次に相互拡散係数, \tilde{D} について述べる。一般に Fick の第 1 法則に示されるように、拡散は濃度勾配が原動力となって生じると理解される。しかし、相変態の分野においては、均一固溶体中の溶質原子が集合して濃度のより高いゾーンを形成する現象などのように、拡散によって引き起こされる現象が、熱力学的要因によって左右されることは周知の事実である。つまり、原子の拡散は濃度勾配により生じるのではなく、その合金系が熱力学的に平衡になるように生じるのである。Miyazaki らは、Darken の式⁽²¹⁾、Gibbs-Duhem の式、お

よび化学ポテンシャルと活量係数の関係式を用いて、熱力学的要因を考慮した相互拡散係数, \tilde{D} を導出している⁽²²⁾。

$$\begin{aligned}\tilde{D} &= (1-c)D_B + cD_A \\ &= \left\{ (1-c)D_B^* + cD_A^* \right\} \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln c} \right) \\ &= \left\{ (1-c)D_B^* + cD_A^* \right\} \frac{c(1-c)}{RT} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial c^2} \right)\end{aligned}\quad (3-26)$$

ここで D_i は i 原子の固有拡散係数、 D_i^* は i 原子の自己拡散係数、 γ は活量係数、 G は化学的自由エネルギーである。 D_i^* については、以下のアレニウスの式より温度依存性を考慮した。

$$D_i^* = D_{0,i} \exp\left\{-Q_i / (RT)\right\}\quad (3-27)$$

G の表記として、3-3-1 項(1)の(3-1)式で示した、原子間相互作用パラメータの温度と組成依存性を考慮した広義の正則溶体近似を用いると、(3-26)式中の G の 2 回微分は、

$$\frac{\partial^2 G}{\partial c^2} = -2\Omega(c, T) + \frac{RT}{c(1-c)} + 2(1-2c) \frac{\partial \Omega(c, T)}{\partial c}\quad (3-28)$$

と表される。

(5) 計算手法

以上より、2相分離した組織の化学的自由エネルギー、 G_0 は、合金組成、 c_0 、分離した2相の組成、 c_1, c_2 および温度、 T の関数となり、弾性歪エネルギー、 E_{str} は、 c_0, c_1, c_2 および格子ミスマッチ、 η の関数として、また界面エネルギー、 E_{surf} は、 c_0, c_1, c_2 および界面エネルギー密度、 γ_s 、時効時間、 t の関数として表現される。従って、組織自由エネルギー、 G_{system} は、次式のように $c_0, c_1, c_2, T, \eta, \gamma_s, t$ の関数となる。

$$\begin{aligned}G_{\text{system}}(c_0, c_1, c_2, T, \eta, \gamma_s, t) \\ = G_0(c_0, c_1, c_2, T) + E_{\text{str}}(c_0, c_1, c_2, \eta) + E_{\text{surf}}(c_0, c_1, c_2, \gamma_s, t)\end{aligned}\quad (3-29)$$

いま、合金系、時効温度、時間および組織形態を与えれば、 $c_0, T, \eta, \gamma_s, t$ は定まり、 G_{system} は c_1, c_2 のみの関数となる。この2相の組成、 c_1 および c_2 を独立に変化させて G_{system} を数値計算し、

そのうちの最低エネルギーが求める組織自由エネルギーの値である。また、そのときの c_1, c_2 の値が組織内で平衡する2相の組成を示している。このようにして、本研究では、以下の5種類の組織に対し組織自由エネルギーを評価して、そのエネルギー的階層を導き最も安定な組織を決定した。

① α 過飽和固溶体

$$G_{\text{system}}^{\textcircled{1}} = G^{\alpha} \quad (3-30)$$

② β 過飽和固溶体

$$G_{\text{system}}^{\textcircled{2}} = G^{\beta} \quad (3-31)$$

③ $(\beta_1+\beta_2)$ 整合2相分解組織

アスペクト比が10の回転楕円体形状をした β_2 相が β_1 母相内に整合に形成された組織

$$G_{\text{system}}^{\textcircled{3}} = G_0^{\beta_1+\beta_2} + E_{\text{str}} + A(f, L)^c \gamma_{s(\beta/\beta)} V_m \quad (3-32)$$

④ $(\beta_1+\beta_2)$ 非整合2相分解組織

アスペクト比が10の回転楕円体形状をした β_2 相が β_1 母相内に非整合に形成された組織

$$G_{\text{system}}^{\textcircled{4}} = G_0^{\beta_1+\beta_2} + A(f, L)^i \gamma_{s(\beta/\beta)} V_m \quad (3-33)$$

⑤ $(\beta+\alpha)$ 非整合2相分解組織

アスペクト比が10の回転楕円体形状をした α 相が β 母相内に非整合に形成された組織

$$G_{\text{system}}^{\textcircled{5}} = G_0^{\beta+\alpha} + A(f, L)^i \gamma_{s(\beta/\alpha)} V_m \quad (3-34)$$

(6) 計算に用いたパラメータ

本合金系の2元系固溶体1mol当たりの化学的自由エネルギー、 G_i は、Guillermetによりbcc, hcp両結晶構造について、原子間相互作用パラメータ、 Ω_{AB} に組成と温度の依存性を含んだ広義の正則溶体近似を用いて与えられている⁽²³⁾。以下にその自由エネルギーを示す。

○bcc 構造(β相)

$$G_{Zr}^{bcc}(T) = -526.9 + 124.9457T - 25.607406T \ln T - 3.4008415 \times 10^{-4}T^2 - 9.72897347 \times 10^{-9}T^3 - 7.61428942 \times 10^{-11}T^4 + 25233T^{-1} \quad (3-35)$$

$$298.15K < T < 2128K$$

$$G_{Nb}^{bcc}(T) = -8519.35 + 142.048T - 26.4711T \ln T - 2.03475 \times 10^{-4}T^2 - 3.50119 \times 10^{-7}T^3 + 93398.8T^{-1} \quad (3-36)$$

$$298.15K < T < 2128K$$

$$\Omega_{NbZr}^{bcc}(c, T) = 15911 + 3.35T + (3919 - 1.091T)(1 - 2c) \quad (3-37)$$

○hcp 構造(α相)

$$G_{Zr}^{hcp}(T) = -7829 + 125.649T - 24.1618T \ln T - 4.37791 \times 10^{-3}T^2 + 34971T^{-1} \quad (3-38)$$

$$298.15K < T < 2128K$$

$$G_{Nb}^{hcp}(T) = 1480.65 + 144.448T - 26.4711T \ln T - 2.03475 \times 10^{-4}T^2 - 3.50119 \times 10^{-7}T^3 + 93398.8T^{-1} \quad (3-39)$$

$$298.15K < T < 6000K$$

$$\Omega_{NbZr}^{hcp}(c, T) = 24411 \quad (3-40)$$

また、本計算に用いた化学的自由エネルギー以外のパラメータを Table 3-1 に示す。ここで、弾性定数, C_{ij} の組成依存性および格子ミスマッチ, η は、様々な組成で測定されたデータ⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾を、最小 2 乗法により組成, c の 1 次式に近似することにより求めた。β/β整合界面エネルギー密度, $^c\gamma_{s(\beta/\beta)}$ は、原子間相互作用パラメータ, Ω と濃度勾配エネルギー係数の関係⁽²³⁾⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾から推測した。β/β非整合界面エネルギー密度, $^i\gamma_{s(\beta/\beta)}$ は、純 Nb の結晶粒界の値⁽²⁹⁾を代用した。それは、いくつかの合金において、非整合界面と結晶粒界の界面エネルギーはほぼ等しいことが観察されているからである⁽²⁹⁾。β/α非整合界面エネルギー密度, $^i\gamma_{s(\beta/\alpha)}$ はフィッティングパラメータである。(3-25)式中の比例定数, k は、本合金系におけるデータが見つからなかったので 1 と仮定した。Table 3-1 に示した $D_{0,Zr}$, Q_{Zr} より導かれる Zr の自己拡散係数 D_{Zr}^* は、αZr 相中の値である。拡散係数には温度・組成依存性だけでなく、組織依存性も考慮する必要があるが、著者の知る限り、本合金における各相の拡散係数の詳

細な値は報告されていないので、Table 3-1 に示した D_0 , Q より導かれる拡散係数を用いた。

Table 3-1 Numerical values used for the calculation.

Parameter	Symbol	Value	Unit	Ref.
Elastic constants	C_{11}	$(2.07-1.14c)\times 10^{11}$	N/m ²	(24)
	C_{12}	$(1.34-0.591c)\times 10^{11}$		
	C_{44}	$(2.89+0.581c)\times 10^{10}$		
Lattice mismatch	η	8.72×10^{-2}	—	(25)
Atomic weights	M_{Nb}	9.29×10^{-4}	kg/mol	(26)
	M_{Zr}	9.12×10^{-4}		
Densities	ρ_{Nb}	8.58×10^3	kg/m ³	(26)
	$\rho_{\beta\text{Zr}}$	6.41×10^3		
	$\rho_{\alpha\text{Zr}}$	6.51×10^3		
Interfacial energy densities	$^c\gamma_{s(\beta/\beta)}$	0.200	J/m ²	—
	$^i\gamma_{s(\beta/\beta)}$	0.800		(29)
	$^i\gamma_{s(\beta/\alpha)}$	1.20		—
Constant of the interface area in Eq.(3-20)	α	1.12×10^{10}	—	(11)(13)
Rate constant in Eq.(3-25)	k	1.00	—	—
Frequency factor of the self-diffusion coefficients	$D_{0,\text{Nb}}$	1.10×10^{-4}	m ² /s	(26)
	$D_{0,\text{Zr}}$	2.10×10^{-11}		
Activation energy of the self-diffusion coefficients	Q_{Nb}	4.02×10^5	J/mol	(26)
	Q_{Zr}	1.13×10^5		

3-3-2 計算結果および考察

(1) TTT 図

Fig.3-9 は、前述した各組織(①~⑤)の平均析出粒子間距離, L に対する組織自由エネルギーの変化を示したものである。Fig.3-9(a)は Nb-30at%Zr 合金、623K の条件で計算した結果で、図中の水平線は β 過飽和固溶体の自由エネルギーレベル、実曲線は L に対する(β Nb+ β Zr)整合 2 相分解組織の組織自由エネルギー変化、一点鎖線、点線は、それぞれ(β Nb+ β Zr)、(β Nb+ α Zr)非整合 2 相分解組織の組織自由エネルギー変化を示している。 α 固溶体の自由エネルギーは、この組成・温度ではかなり高い数値なので、この図には示していない。拡散相変態においては、組織変化はその場におけるエネルギーの最小状態を達成しながら進行すると考えられる⁽³⁰⁾⁽³¹⁾ことから、Fig.3-9(a)より、 β 固溶体からのエネルギー最急降下パスを考えると、析出粒子間距離が L_1 までは β 単相、 L_1 にて(β Nb+ β Zr)整合組織が形成され、 L_2 で(β Nb+ α Zr)非整合組織に変化し最終平衡状態に到達することになる。

Fig.3-9(b)は、同じ組成の合金を 873K の条件で計算した結果であり、図の見方は(a)と同様である。この場合には、析出粒子間距離が $L < L_3$ までは β 単相、 $L_3 < L < L_4$ では(β Nb+ β Zr)非整合組織、 $L > L_4$ では(β Nb+ α Zr)非整合組織が出現する。

このような計算を合金組成・温度を変えて行ない、各々の組織自由エネルギー曲線の、交点の軌跡をプロットすれば、Fig.3-10 に示すような計算による TTT 図が得られる。ただしこの図では、平均析出粒子間距離, L を、(3-25)~(3-28)式より相互拡散係数, \tilde{D} で規格化した時間, t に変換してある。それぞれの図には、前項で示した 5 種類の組織の中で最もエネルギー的に安定な組織が示してある。

次に、Fig.3-7 の実験より求めた TTT 図と Fig.3-10 の計算より求めた TTT 図の比較を行なう。Fig.3-10 の(β Nb+ β Zr)整合 2 相分解組織が安定な領域は、Fig.3-7 のスピノーダル分解組織に対応している。また、Fig.3-10 の(β Nb+ β Zr)非整合 2 相分解組織および(β Nb+ α Zr)非整合 2 相分解組織は、Fig.3-7 の β 平衡相の不連続析出組織および α Zr 相の均一・不均一析出組織が観察された領域にそれぞれ対応する。このことを考慮して Fig.3-7 と Fig.3-10 を比較すると、各組織が出現する領域の全体的な形状や、1 つの組成における各組織の相対的な位置関係についてかなりよい一致が見られる。このことは、ある 1 つの特定の温度・時効時間についての実験と理論の対応さえ決まれば、組織自由エネルギー理論より広い範囲の温度と時効時間にわたる TTT 図の予測が可能であるということである。

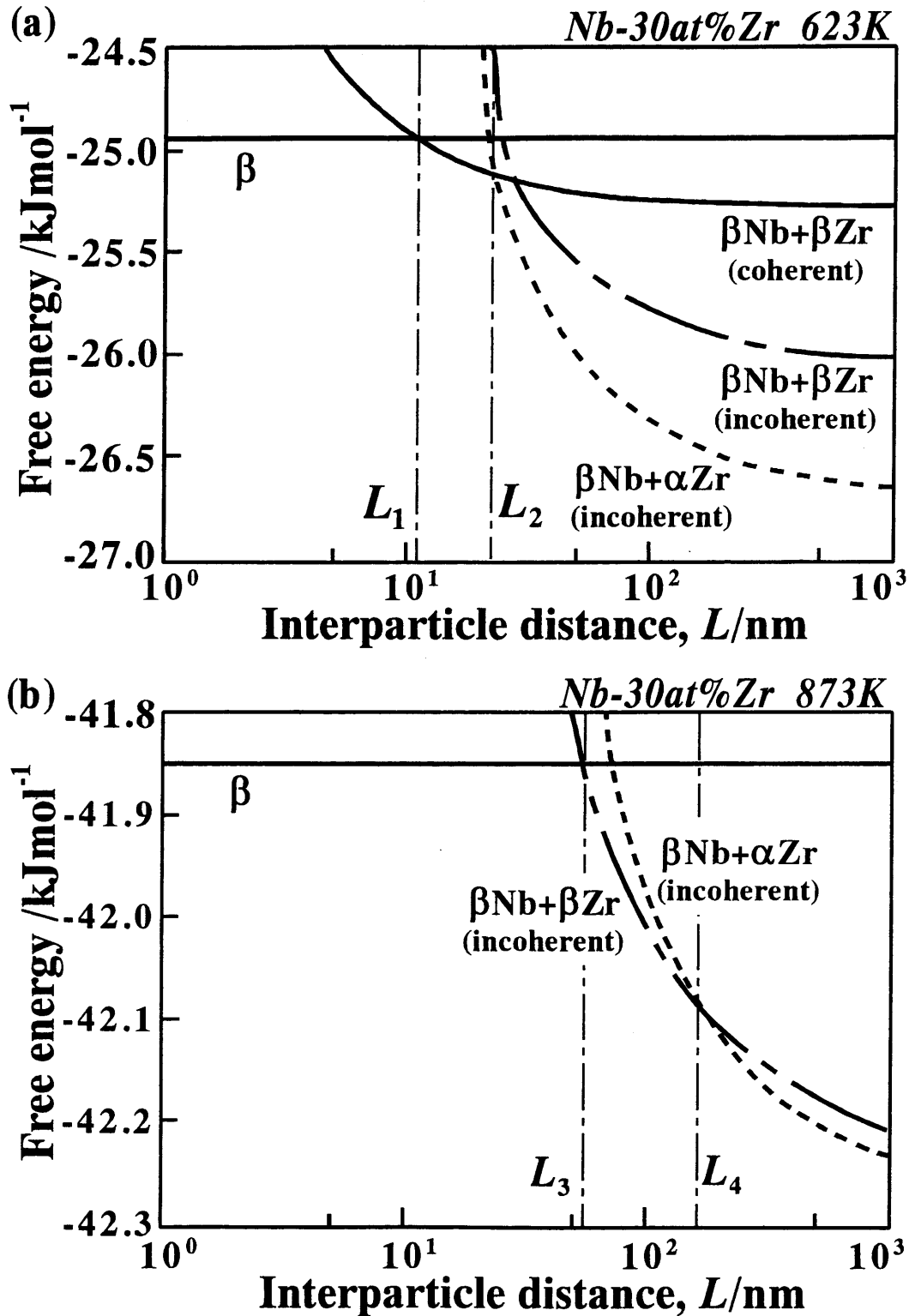


Fig.3-9 The changes in G_{system} of each microstructure with the average interparticle distance, L for Nb-30at%Zr alloy aged at (a)623K and (b)873K. In each figure, the horizontal line corresponds to the energy level of the β supersaturated solid solution. The solid curve represents the change in G_{system} of the coherent ($\beta\text{Nb}+\beta\text{Zr}$), the dashed and the dotted curves show that of the incoherent ($\beta\text{Nb}+\beta\text{Zr}$) and the incoherent ($\beta\text{Nb}+\alpha\text{Zr}$), respectively.

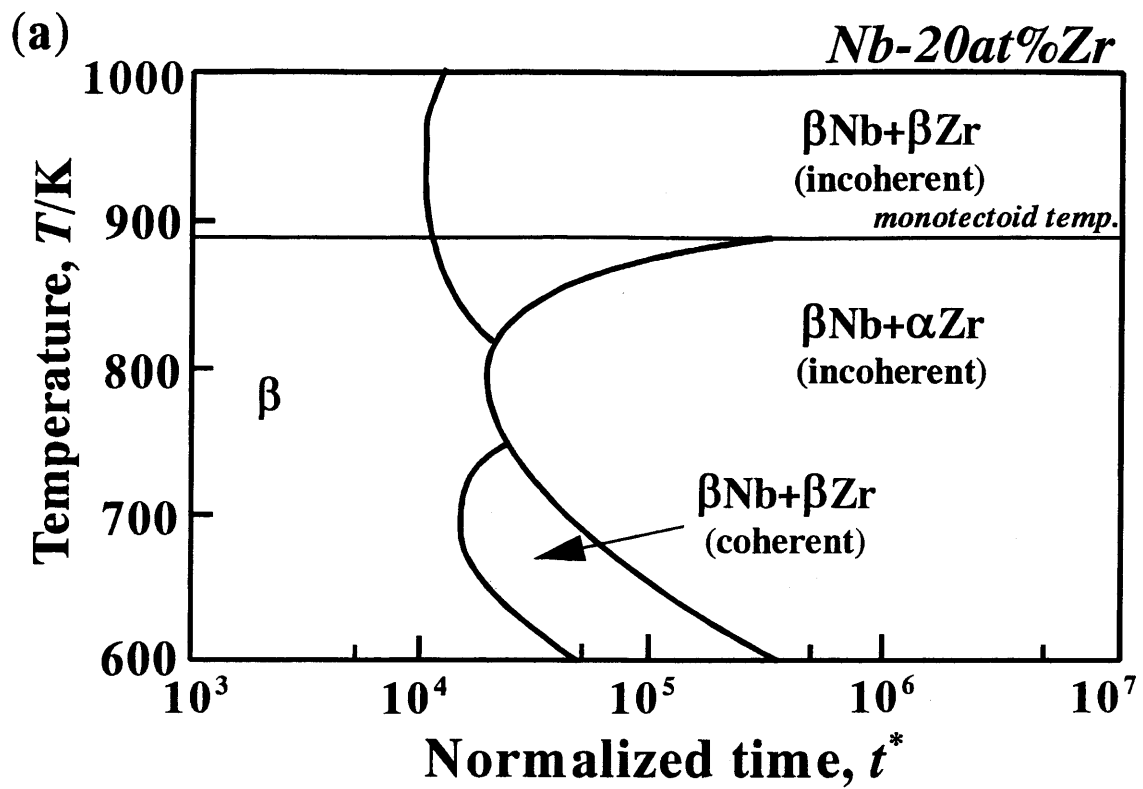


Fig.3-10 The calculated TTT diagrams of (a)Nb-20at%Zr, (b)Nb-30at%Zr, (c)Nb-40 at%Zr, (d)Nb-50at%Zr, (e)Nb-60at%Zr alloys on the basis of the system free energy theory.

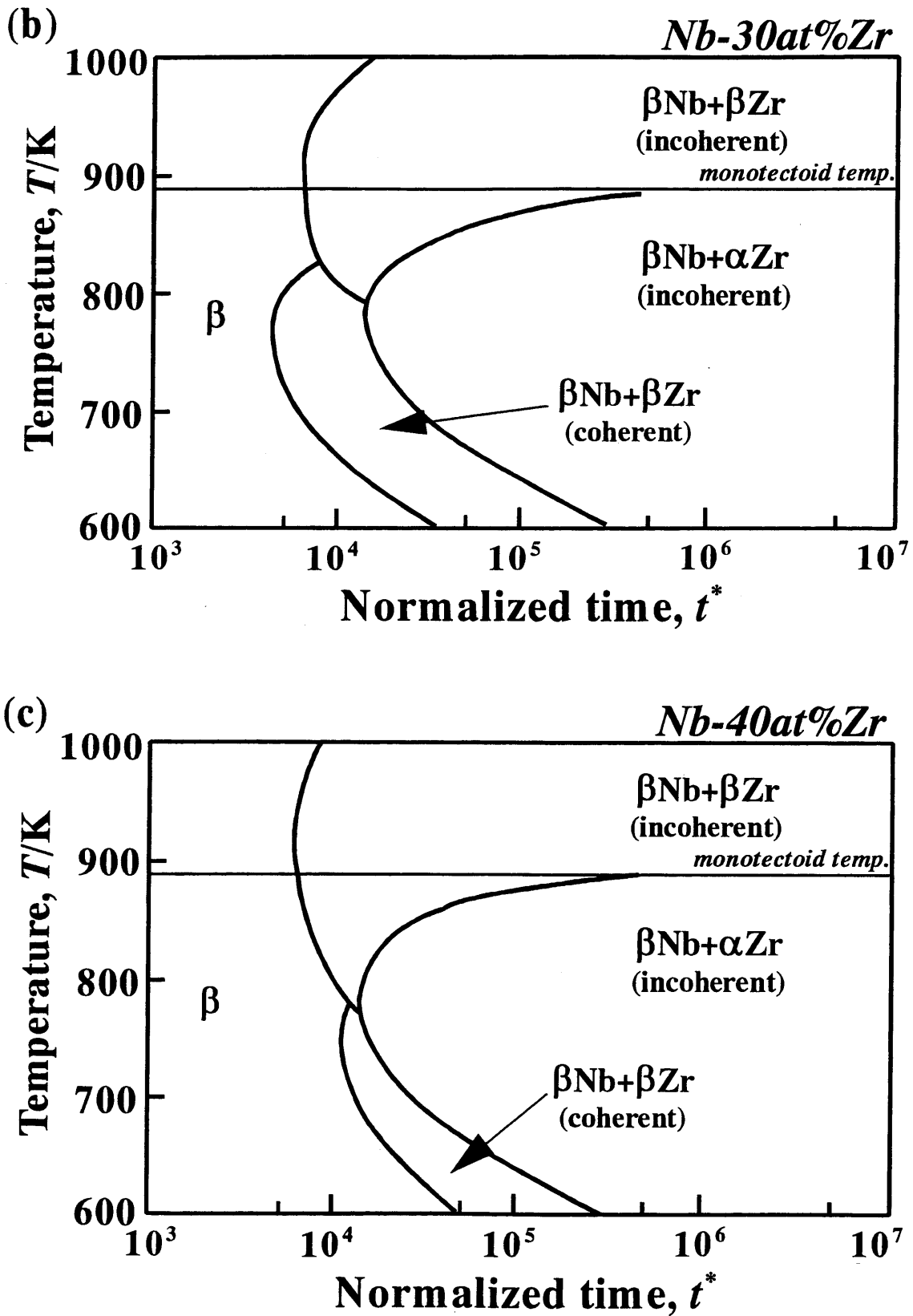


Fig.3-10 Continued form previous page.

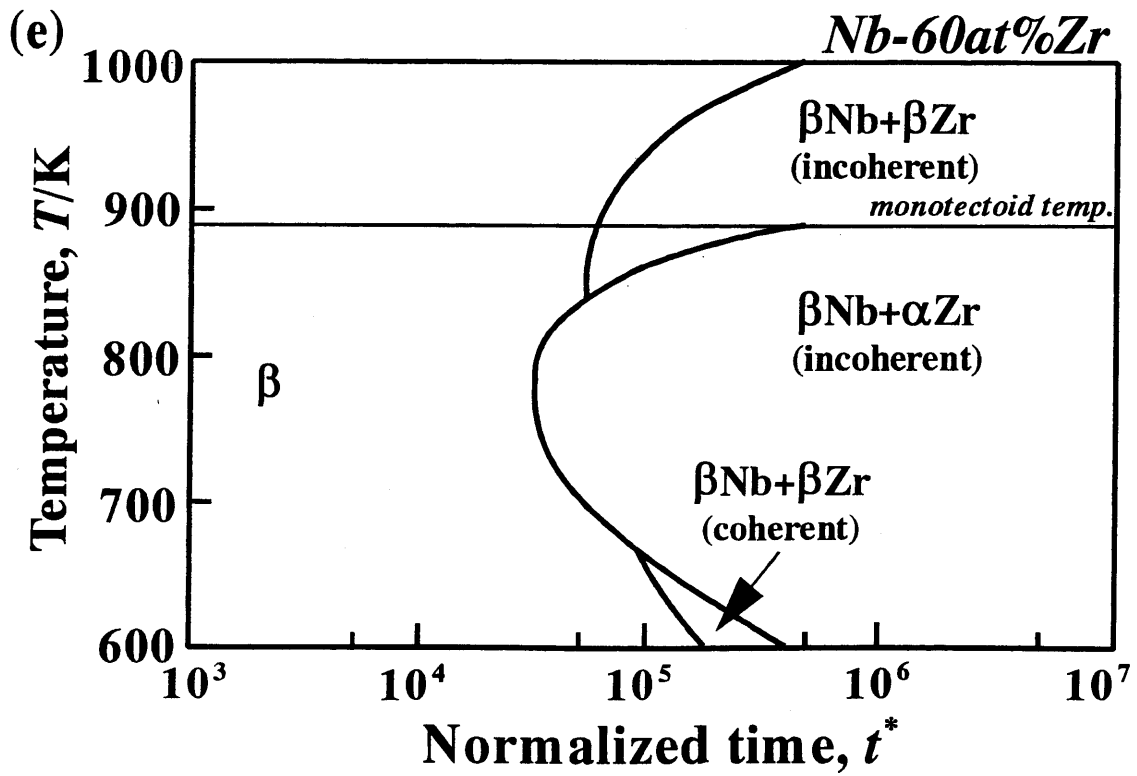
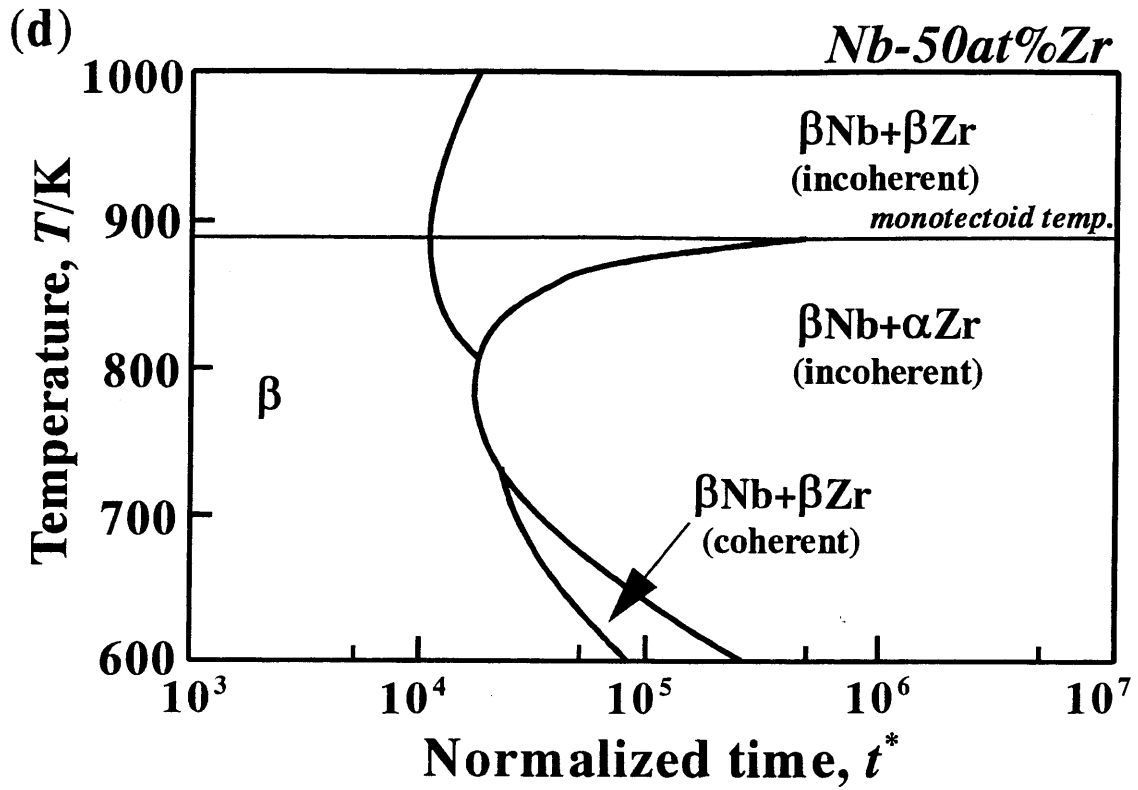


Fig.3-10 Continued form previous page.

(2) 整合相分解領域

相分解過程における2相の平衡組成と平衡状態図の平衡組成との違いについて最初に論じたのは、Cahnである。Cahnはスピノーダル分解理論の中で、弾性歪エネルギーによって miscibility gap が低温側へ押し下げられ、2相分離領域が狭められることを導いた⁽³²⁾。また、Williamsは、弾性拘束下における平衡2相の濃度を論じ、化学的自由エネルギーに弾性歪エネルギーを加えた組織のエネルギーを最小化することによって、2相の濃度が求められることを述べている⁽³³⁾。これらの考え方にに基づき、 $(\beta\text{Nb}+\beta\text{Zr})$ 整合2相分解組織が有する組織自由エネルギーを、化学的自由エネルギーと弾性歪エネルギーの和として算出し、それと β 過飽和固溶体のエネルギーと比較して、前者の値が低くなるような合金組成・温度を状態図上に示すことにより整合相分解領域を予測した。

計算結果をFig.3-11に示す。状態図中の太線よりも低温域が計算より求めた整合相分解領域である。なお、比較のためFig.3-8で求められた実験より決めた整合バイノーダル線を点線で示した。これより、計算結果は、整合バイノーダル線が化学的バイノーダル線よりも低温側に押し下げられていること、整合バイノーダル線が最も高温の位置にあるのはNb-30at%Zr付近であり、それを境にNb-rich側とZr-rich側で非対称的な形となっていることを再現できた。これは、強い弾性拘束が本合金系の相分解に大きく影響し、かつその度合いが合金組成によって大きく異なることを理論的に解析できたことを示している。

(3) T-t-c 組織図

3-3-2 項(1)では、Nb-20~60at%Zr 合金の TTT 図を求めた。これらに加え、さらに他の合金組成における TTT 図を求めて1つにまとめたのが、Fig.3-12である。この図は、温度(T)、合金組成(c)および時間(t)を3軸にとった立体的な相状態図の T-t-c 組織図(T-t-c system diagram)⁽¹²⁾に、組織自由エネルギー理論より求めた本合金系の固体偏晶反応温度より低温における相分解過程を示したものである。太曲線および細曲線で囲まれた領域において、 $(\beta\text{Nb}+\beta\text{Zr})$ 整合2相分解組織と $(\beta\text{Nb}+\alpha\text{Zr})$ 非整合2相分解組織が、その他の領域では β 過飽和固溶体が、それぞれエネルギー的に安定であることを示している。この立体図において、温度(T)と組成(c)の軸から成る面は状態図として、また、温度(T)と時間(t)の軸から成る面は TTT 図として、従来からよく知られているものである。この立体図を考慮することの利点は、時効に伴う相分解や組織変化を総合的に見ることができる点にある。本合金の場合、 β 過飽和固溶体から αZr 相が析出するが、中央組成かつ低温度では、それに先立ち β 相

の整合相分解が生じることが、Fig.3-12 よりすぐさま理解できる。そして、組織自由エネルギー理論を用いれば、比較的容易に T-t-c 図を算出することができる。

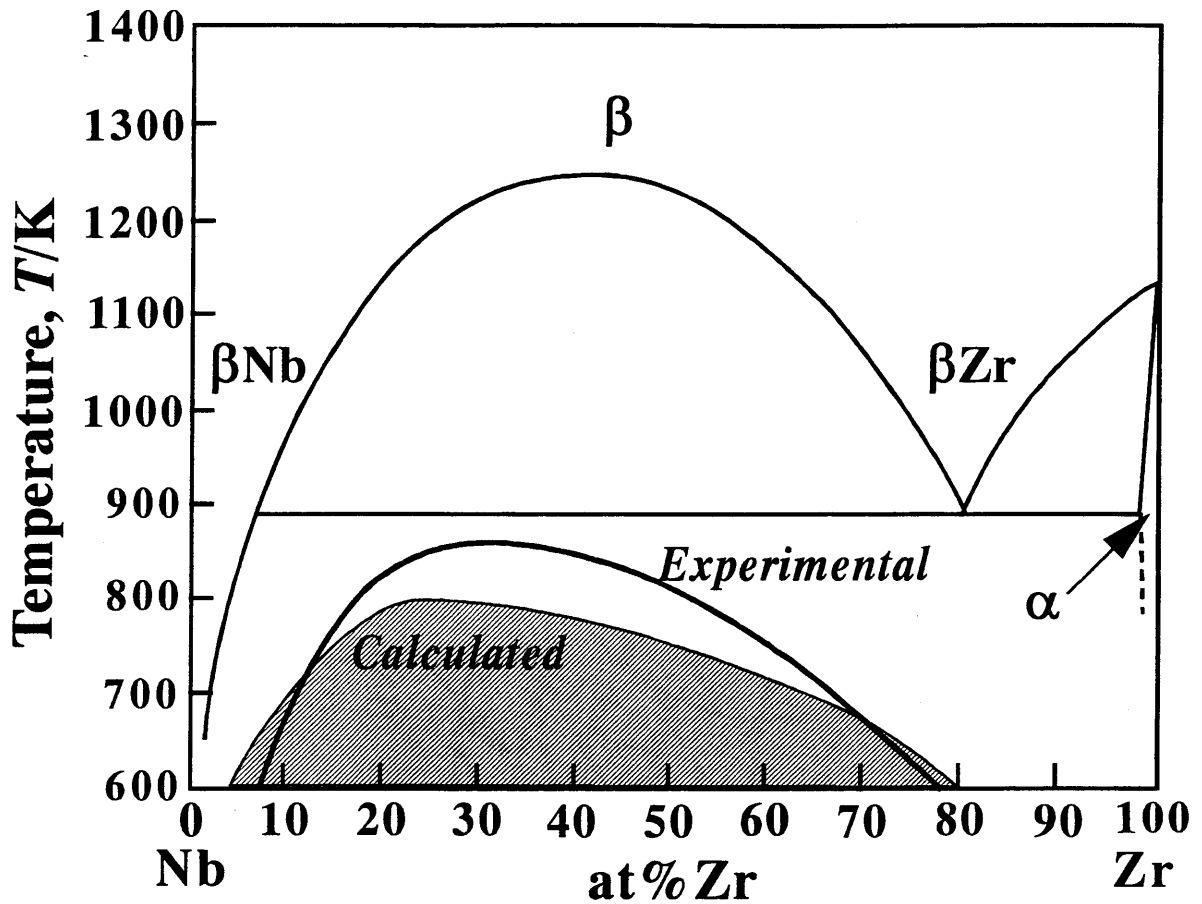


Fig.3-11 Nb-Zr binary phase diagram showing the calculated area of the coherent decomposition used on the system free energy as shown by the shaded portion. The bold dashed curve shows the experimental coherent binodal line.

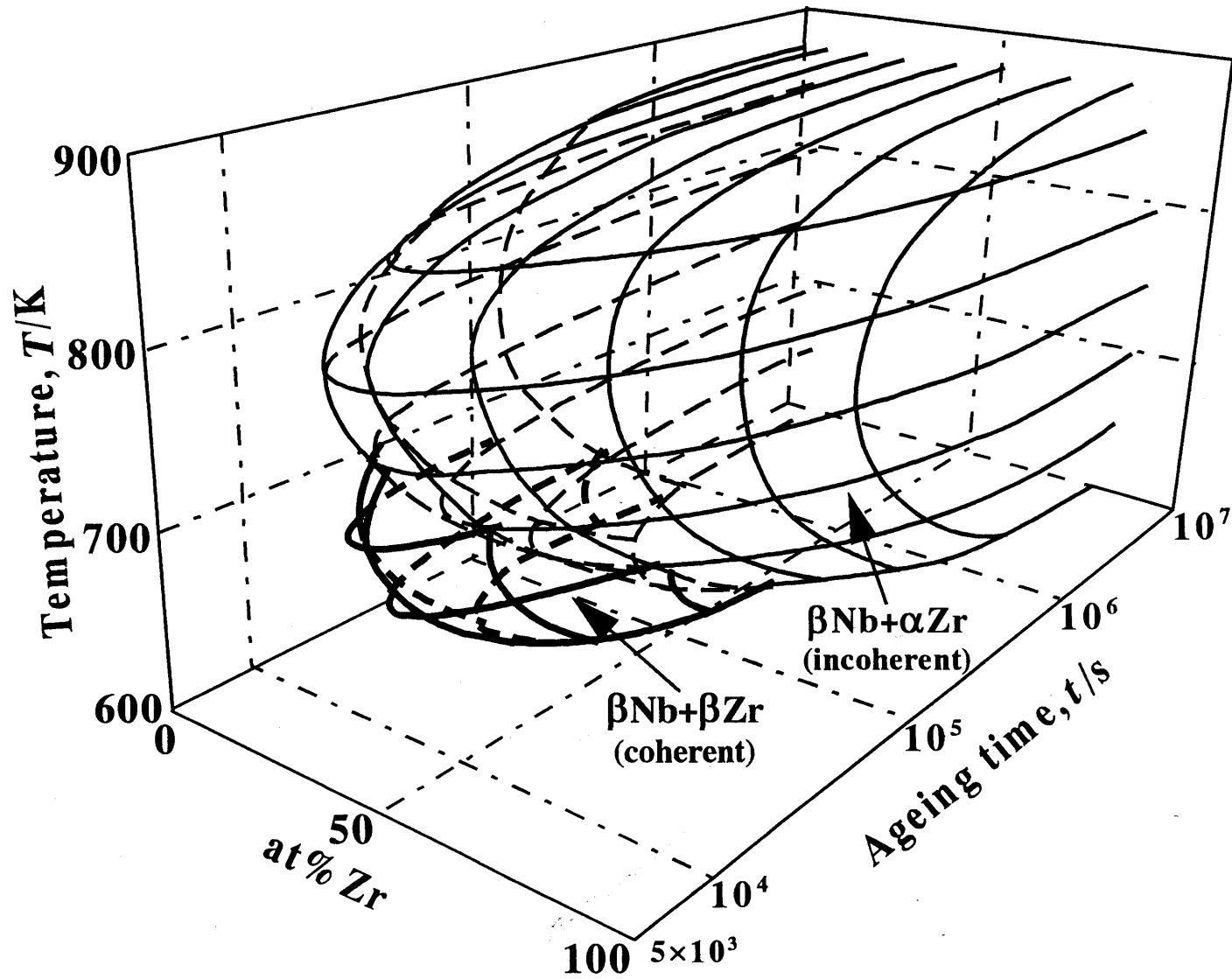


Fig6-12 Temperature-Time-Composition diagram (T-t-c system diagram) of Nb-Zr alloy calculated based on the system free energy theory. The coherent ($\beta Nb + \beta Zr$) and incoherent ($\beta Nb + \alpha Zr$) is predicted to be most stable in the area enclosed by the bold curves and in that enclosed by the narrow curves, respectively.

3-4 結言

Nb-Zr合金の β 相のmiscibility gap内における時効析出過程をビッカース硬度測定およびTEMにより観察し、TTT図および整合相分解領域を決定した。また、組織自由エネルギー理論に基づいて組織形成過程の理論的な解析を行った。得られた結果は以下の通りである。

- (1) Nb-20~60at%Zr合金の673~973Kにおける時効に伴う相分解挙動は、大きく4種類に分類できる。すなわち、
 - ① β 単相 $\rightarrow \beta\text{Nb} + \beta\text{Zr}$ (スピノーダル分解) $\rightarrow \beta\text{Nb} + \alpha\text{Zr}$ (均一析出)
 - ② β 単相 $\rightarrow \beta\text{Nb} + \beta\text{Zr}$ (核形成-成長型分解) $\rightarrow \beta\text{Nb} + \alpha\text{Zr}$ (均一析出)
 - ③ β 単相 $\rightarrow \beta\text{Nb} + \alpha\text{Zr}$ (不均一析出)
 - ④ β 単相 $\rightarrow \beta\text{Nb} + \beta\text{Zr}$ (不連続析出)
- (2) Nb-20~60at%Zr合金の5組成のTTT図を実験的に決定した。どの組成においても、固体偏晶反応温度より高温では不連続析出により β 平衡相に相分離した。そして、時効温度が低下するに従い、 β 単相より平衡相である αZr 相が不均一または均一に析出し、さらに低温域では α 相の析出に先立って β 相のスピノーダル分解が生じた。
- (3) 整合バイノーダル線と整合スピノーダル線が接する臨界点はNb-30at%Zr付近の823Kと873Kの間にあり、本合金系の整合相分解領域は、強い弾性拘束の影響により化学的バイノーダル線より400Kほど低温側に押し下げられている。また、臨界点を境にNb-rich側とZr-rich側で非対称的な形となっている。
- (4) 組織自由エネルギー理論により算出したTTT図は、各組織の出現する領域の形や相対的な位置関係について、実験結果とよい一致を示した。また、整合相分解領域についても、実験から得られた位置・特徴的な形状を再現できた。
- (5) 温度(T)、合金組成(c)および時間(t)を3軸にとった立体的な相変態図であるT-t-c組織図に、組織自由エネルギー理論より求めた本合金の相分解過程を示した。この組織図を用いれば、合金の組織変化過程を総合的にとらえることができる。

参考文献

- (1) 金属便覧 改訂5版; 日本金属学会編, 丸善, (1990), pp. 636.
- (2) 太刀川恭治, 岡井敏: 日本金属学会誌, **28**(1964), 16.
- (3) C. E. Lundin and R. H. Cox: *J. Less-Common Metals*, **13**(1967), 501.
- (4) G. W. J. Waldron: *J. Less-Common Metals*, **17**(1969), 167.
- (5) G. W. J. Waldron: *J. Mater. Sci.*, **4**(1969), 290.
- (6) C. W. Dawson and S. L. Sass: *Metall. Trans.*, **1**(1970), 2225.
- (7) A. J. Perkins, P. E. Yaffe and R. F. Hehemann: *Metall. Trans.*, **1**(1970), 2785.
- (8) C. P. Luo and G. C. Weatherly: *Metall. Trans.*, **A19**(1988), 1153.
- (9) V. Perovic and G. C. Weatherly: *Acta Metall.*, **37**(1989), 813.
- (10) J. P. Abriata and J. C. Bolcich: *Binary Alloys Phase Diagrams Vol. 2*, ed. by T. B. Massalski, ASM, Ohio, (1986), pp. 1711.
- (11) 小山敏幸, 宮崎 亨: 日本金属学会誌, **53**(1989), 643.
- (12) 小山敏幸, 宮崎 亨, 土井 稔: 日本金属学会誌, **53**(1989), 651.
- (13) T. Miyazaki and T. Koyama: *Mater. Sci. & Eng.*, **A136**(1991), 151.
- (14) P. E. J. Flewitt: *Acta Metall.*, **22**(1947), 47, 65.
- (15) 村外志夫, 森 勉: 破壊力学と材料強度講座 "マイクロメカニクス=転位と介在物", 培風館, (1976).
- (16) 森 勉: 日本金属学会会報, **17**(1978), 821, 920; **18**(1979), 37.
- (17) 阿部博之, 関根英樹: 機械系大学講義シリーズ3 "弾性学", コロナ社, (1983).
- (18) J. D. Eshelby: *Elastic Inclusions and Inhomogeneities*, *Prog. Solid Mech.*, Vol.2, ed. by I. N. Sneddon and R. Hill, North-Holland, (1961), pp. 89.
- (19) S. C. Lin and T. Mura: *Phys. Stat. Solid.*, **15**(1973), 281.
- (20) R. Becker: *Z. Metallkde.*, **29**(1937), 245.
- (21) L. Darken: *AIME*, **174**(1948), 184.
- (22) T. Miyazaki, A. Takeuchi, T. Koyama and T. Kozakai: *Mater. Trans. JIM*, **32**(1991), 915.
- (23) A. F. Guillermet: *Z. Metallkde.*, **82**(1991), 478.
- (24) C. Goasdoue, P. S. Ho and S. L. Sass: *Acta Metall.*, **20**(1972), 725.

-
- (25) W. B. Pearson: "*A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*", ed. by W. B. Pearson, Pergamon Press, London, (1955), pp. 775.
- (26) "改訂3版 金属データブック", 日本金属学会編, 丸善, (1993), pp.4, 10.
- (27) J. W. Cahn and J. E. Hilliard: *J. Chem. Phys.*, **28**(1958), 258.
- (28) 宮崎 亨, 小山敏幸: *金属*, **61**(1991), 18.
- (29) L. E. Murr: "*Interfacial Phenomena in Metals and Alloys*", Addison-Wesley Pub. Co., Massachusetts, (1975), pp. 82, 132.
- (30) 小山敏幸, 宮崎 亨: *日本金属学会誌*, **56**(1992), 1266.
- (31) T. Miyazaki and T. Koyama: *Phil. Mag.*, **A68**(1993), 891.
- (32) J. W. Cahn: *Acta Metall.*, **9**(1961), 795.
- (33) R. O. Williams: *CALPHAD*, **8**(1984), 1.

第4章 亜共析鋼の フェライト・パーライト変態への応用

4-1 緒言

実用材料の中で量・種類ともに最も多く使われているのは、Fe-Cを基本成分とする鉄鋼材料である。鉄鉱石資源はほぼ無限にあり、これを還元して鋼にするのに必要なエネルギーは比較的少なく、安価な合金元素と熱処理によりその性質を大幅に変えることができる。使用後は錆びて土に還り、しかも環境を汚染しない。安くて丈夫なことが第一に要求される構造用材料として鉄鋼は比類のない材料であり、有史以来数千年続いた鉄器時代は、21世紀の未来においても続くことは容易に想像できる⁽¹⁾。そのため、鉄鋼材料の組織形成過程や物性が理論的に予測でき、市場からのニーズに対し机上で材料設計ができるようになることは、材料工学の進歩に大きく貢献するものである。

そこで本章では、組織自由エネルギー理論を用いて、Fe-C合金の時効に伴う組織形成過程を予測することを試みる。Fe-C合金は、合金組成や時効温度によって様々な種類の相変態が観察されるが、その中でも、実験的な解析が容易で、変態機構が比較的単純なフェライト・パーライト変態を理論的予測の対象とする。パーライト変態は、高温のオーステナイト(γ)相にて多量に固溶していたC原子が、固溶限の微量な低温のフェライト(α)相中にセメントイト(θ)相の化合物として析出する現象であり、軟らかい α 相中に硬い θ 相が0.1~0.5 μm の極めて細かい間隔で層状に積層された組織が形成される。近年は、パーライト組織の析出強化への活用が大いに利用されており、例えば、超微細組織化したパーライト組織に加工硬化を施した線材は、5.7Gpaの高強度が得られている⁽²⁾。そして、古くはピアノ線に、近年では長大吊橋のケーブルや海底光ケーブルの補強材、ICリードフレームの金型加工に不可欠な放電加工ワイヤーに応用されている。

4-2 実験的解析

4-2-1 実験方法

Fig.4-1は、Fe-C合金の平衡状態図を共析点付近で拡大した図である。市販鋼Fe-0.5mass%C合金を、熱間圧延により厚さ約1mmの板状試料とした。これらの試料を γ 単相領域の1273Kで3.6ks溶体化処理した後、Fig.4-1の●で示した873K、923K、973Kの各時効温度に昇温した塩浴中に直接焼き入れ、種々の時間等温時効を行った。時効処理後、試料は氷水中に焼き入れた。なお、このときの試料の平均結晶粒半径は、約 $13\mu\text{m}$ であった。得られた試料の初析 α 相、パーライト各相の時効に伴う体積率変化を、3%ナイトール液を用いて腐食した試料を光学顕微鏡にて観察し、その顕微鏡写真を面分析することによって測定した。また、パーライト組織のラメラ間隔の測定には、透過型電子顕微鏡(TEM)(JEOL社, JEM-2000EXII 加速電圧160kV)を用いた。電子顕微鏡用の薄膜試料は、過塩素酸酢酸液(HClO_4 : $\text{CH}_3\text{COOH}=4:1$)を使用した電解研磨(電圧5-15V、液温約283K)により作成した。

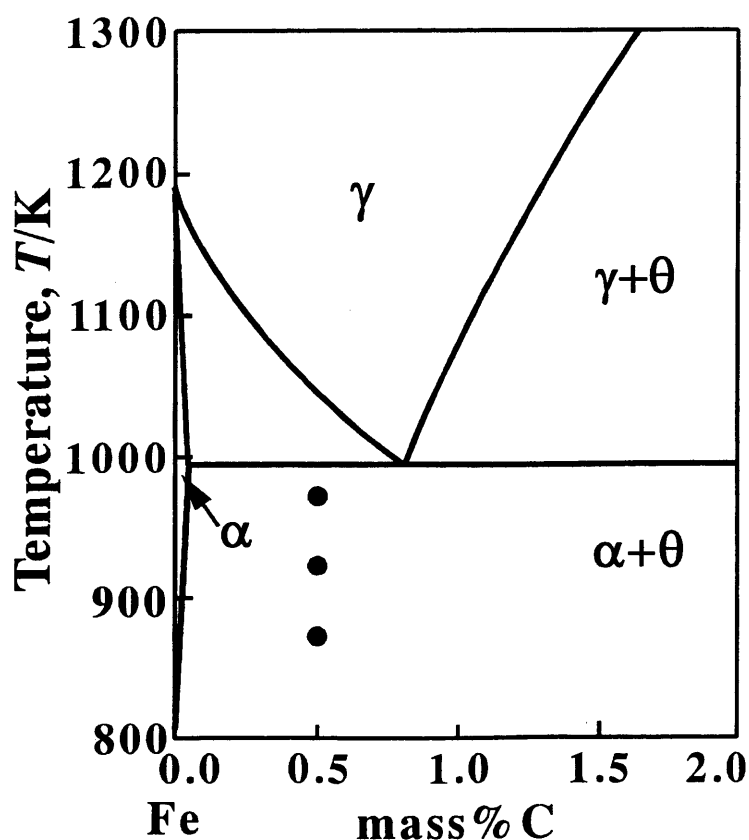


Fig.4-1 The equilibrium phase diagram of Fe-C binary alloy. The isothermal aging in present work was performed as shown at the circles.

4-2-2 実験結果

(1) 時効温度に伴うラメラ間隔の変化

Fig.4-2は、本合金を873Kで、パーライト変態が十分に進行するまで時効したときの内部組織を、TEMで観察したものである。これより、この時効温度におけるパーライト組織のラメラ間隔を測定した。ただし、この写真は、必ずしも板状ラメラ組織を垂直方向から観察しているとは限らないので、20以上の場所で測定したラメラ間隔の中で最小のものから5番目までのデータの平均値を、この時効温度におけるパーライト組織のラメラ間隔とした。

同様に、他の時効温度におけるラメラ間隔を測定した結果を図にまとめたのが、Fig.4-3である。横軸が時効温度、縦軸がラメラ間隔で、図中の●が本実験結果である。また、以前、Mehlらが測定した結果⁽³⁾を比較のために○△□の各点で示した。従来より、ラメラ間隔と過冷度は組成によらず反比例の関係にあることが知られている⁽⁴⁾が、本実験結果もこの傾向とよい一致を示した。

(2) TTT 図

Fig.4-4は、923Kで(a)16s、(b)32s、(c)64s時効した試料の光学顕微鏡写真である。写真中の黒い部分がパーライト組織であり、また、粒界からは初析 α 相が析出しているのが観察される。時効の進行に伴いパーライト組織の領域が増加していき、(c)においては初析 α 相以外の領域は全てパーライト組織になっているのが分かる。

これらの写真を面分析することにより、初析 α 相およびパーライト組織の試料全体に対する体積率を測定し、その時効時間に伴う変化を示したのがFig.4-5である。図中の○□△および一点鎖線が初析 α 相、●■▲および実曲線がパーライト組織の体積率変化を示す。実験を行った3温度では、時効温度が高いほど各相の析出開始時間が遅くなった。また、ほとんどの温度において、体積分率が初析 α 相は約35%、パーライト組織は約65%になると平衡状態に達し、それ以上は成長しなかった。

これらの結果をTTT図にまとめると、Fig.4-6のようになる。△は γ 相に初析 α 相が析出した組織、○ではさらにパーライト組織が観察され、□ではパーライト変態が終了し、初析 α 相とパーライト組織のみが観察された点を示している。これらの実験結果より、パーライト変態の開始と終了を示す変態曲線を、それぞれ図中の点曲線と実曲線のように引くことができる。

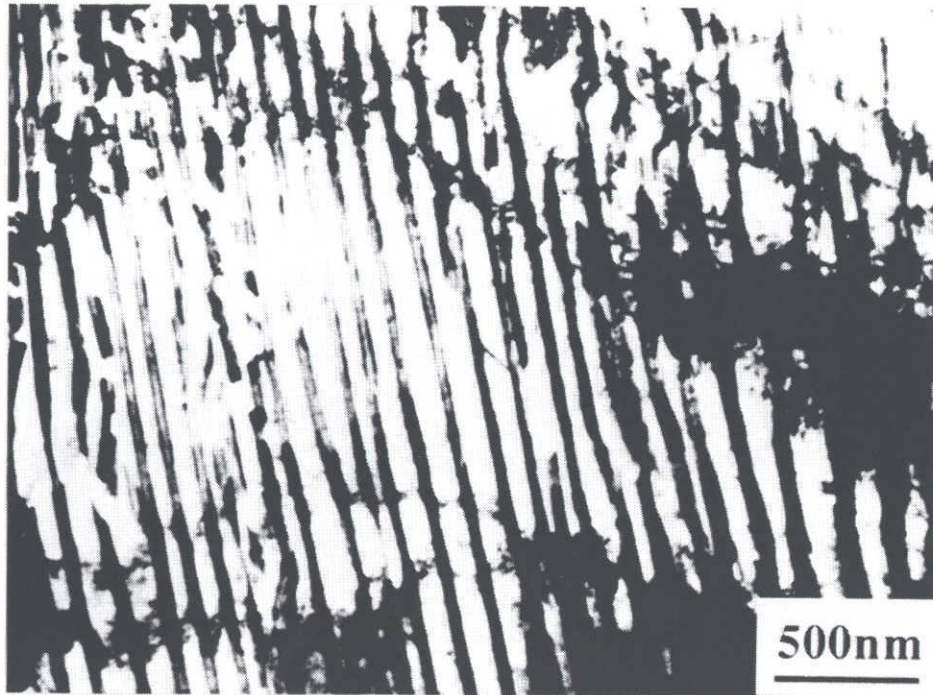


Fig.4-2 TEM image of Fe-0.5mass%C alloy aged at 873K.

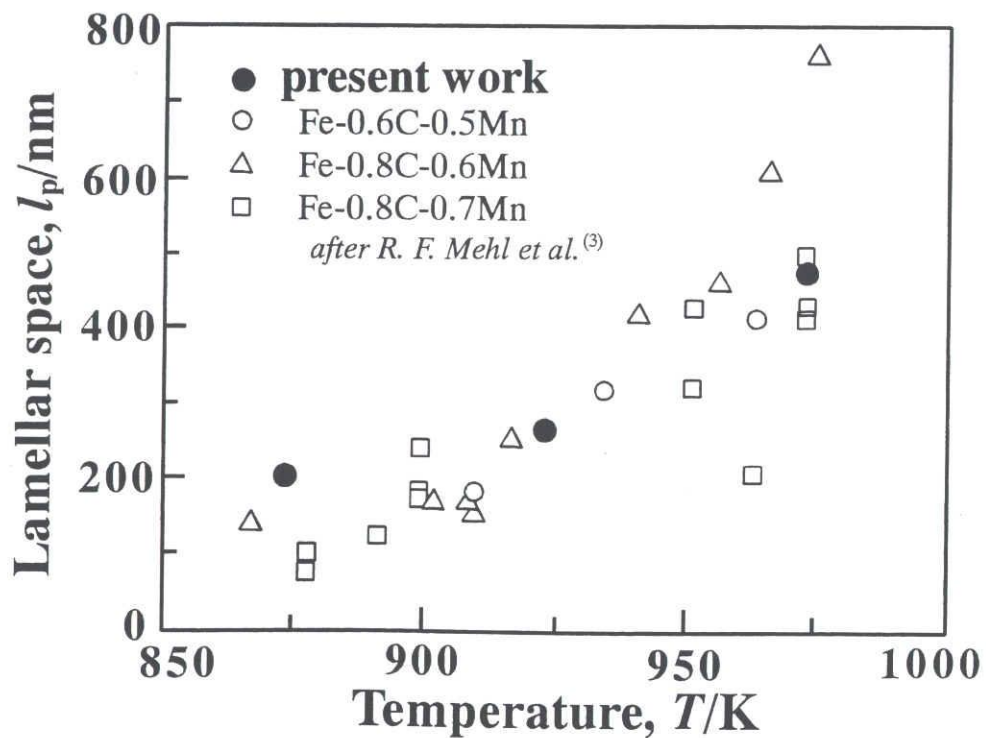


Fig.4-3 Experimental changes of the interlamellar spacing with aging temperature. The solid circles show the results of present study of Fe-0.5mass%C alloy and the open marks show the results of the other Fe-C alloys by R. F. Mehl et al.⁽³⁾.

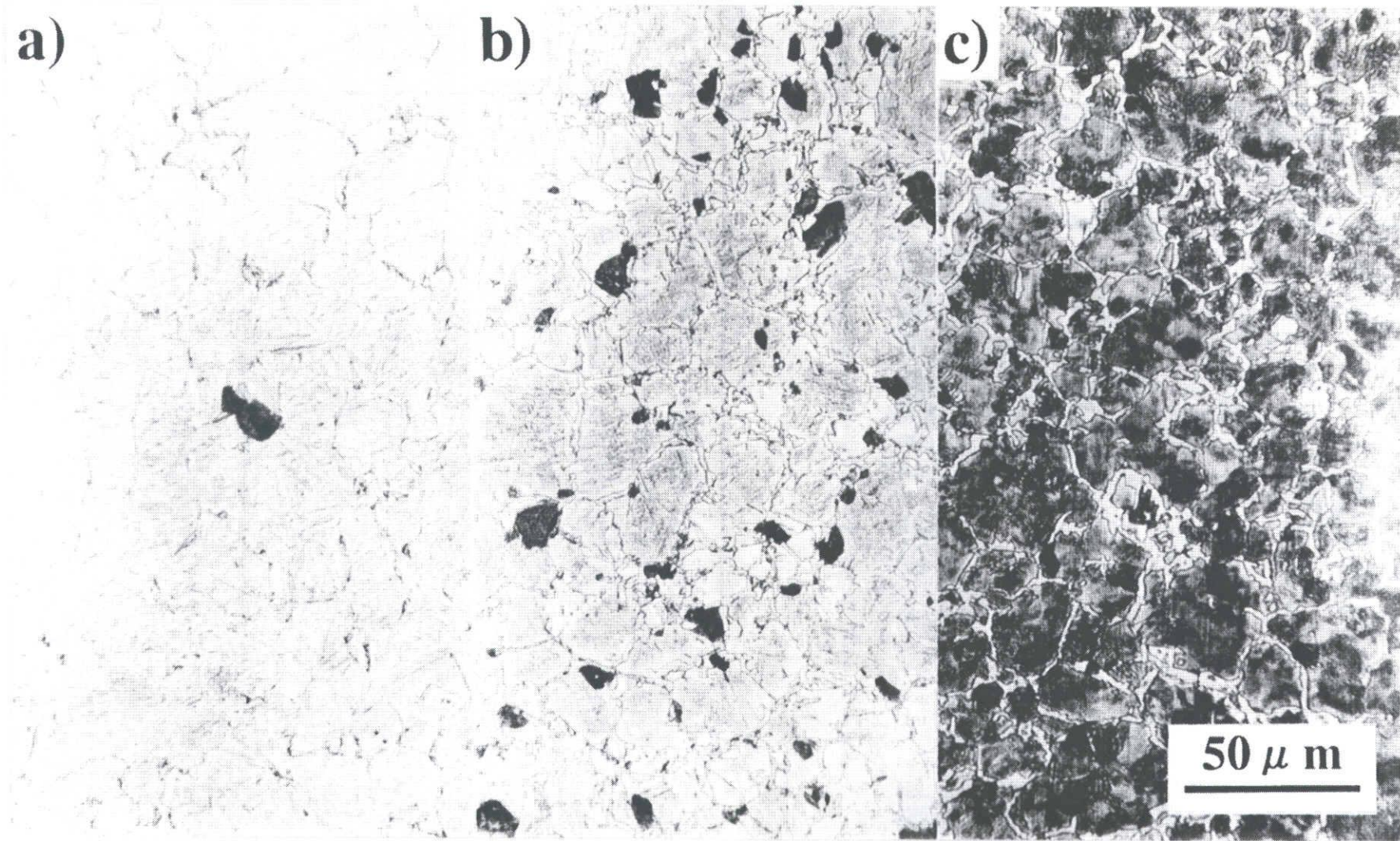


Fig.4-4 Optical micrographs of Fe-0.5mass%C alloy aged at 923K for (a)16s, (b)32s, (c)64s.

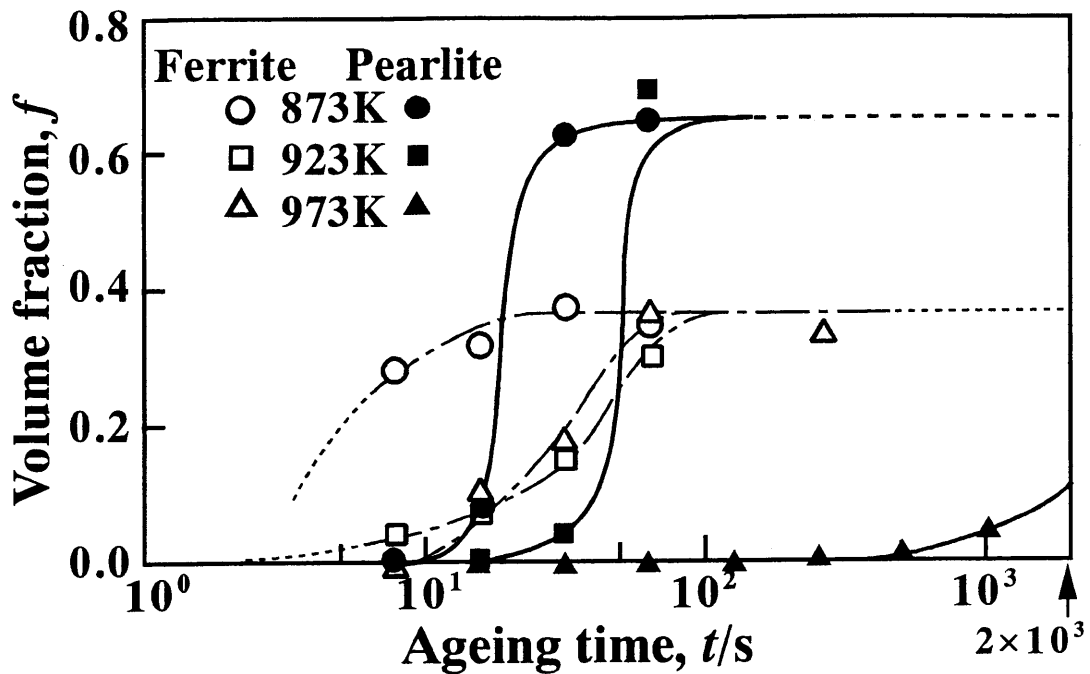


Fig.4-5 Changes in the volume fraction of proeutectoid α phase as shown at the open marks and pearlite system as shown at the solid marks.

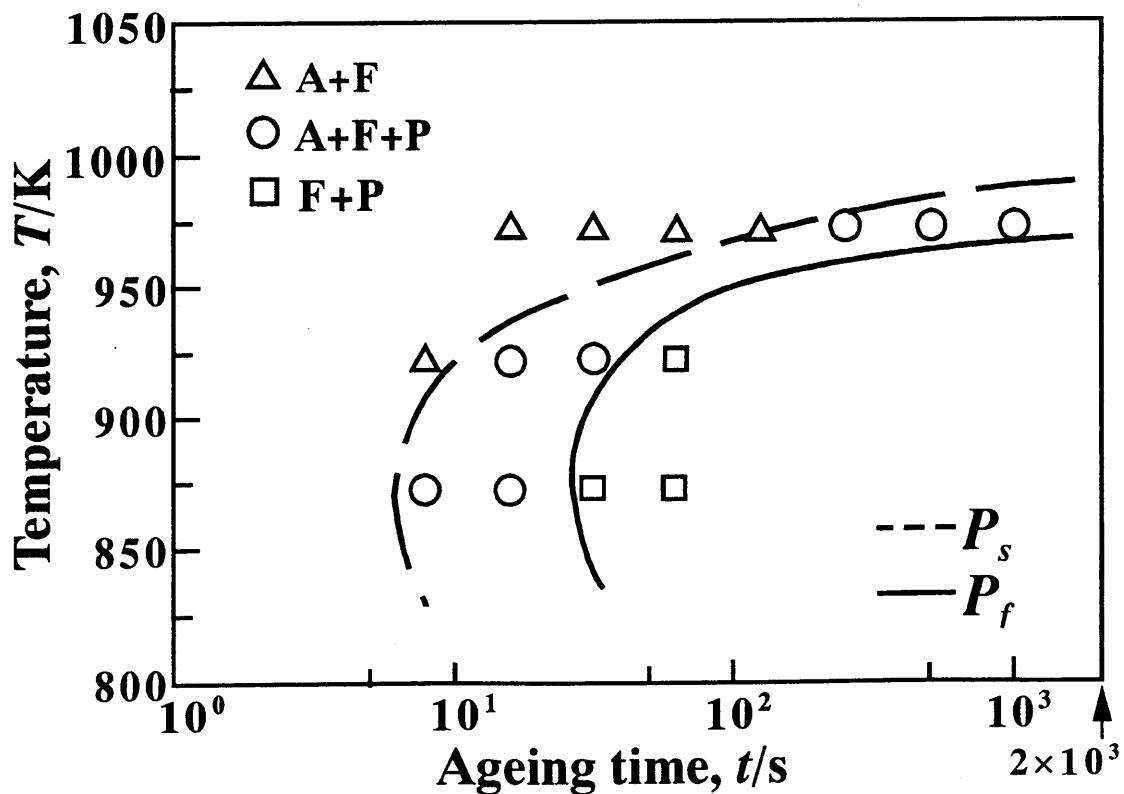


Fig.4-6 Present experimental TTT diagram. $(\gamma+\alpha)$ at triangles, $(\gamma+\alpha+\text{pearlite})$ at circles and $(\alpha+\text{pearlite})$ at squares are observed, respectively. The dashed and closed curves show the c-curve of the pearlite transformation start and finish, respectively.

4-3 組織自由エネルギー理論に基づく解析

4-3-1 計算方法

パーライト変態が生じた Fe-C 合金には 2 つの組織が存在する。1 つは α 相と θ 相がラメラ上に相分離したパーライト組織で、もう 1 つは、パーライト変態する前の初析 α 相が析出した γ 相である。そのため、組織自由エネルギー理論を用いて本合金のフェライト・パーライト変態を解析するには、それぞれの組織の組織自由エネルギーを算出する必要がある。そこで、本項ではまず、第(1)項にてパーライト組織の組織自由エネルギー、 G_{system}^p の、第(2)項にて γ 相の組織自由エネルギー、 G_{system}^γ の評価法を述べ、第(3)項にて、パーライト変態の時間変化を算出する方法を述べる。

(1) パーライト組織の組織自由エネルギー

本計算では、 γ 相結晶粒界から状態図上の平衡組成に相分離した板状ラメラのパーライト組織が、粒内に向かって成長するようなモデルを考えた。また、変態の過程において、弾性歪エネルギーは一切生じていないものとした。よって、パーライト組織の組織自由エネルギー、 G_{system}^p は、化学的自由エネルギー、 G と、 α 相と θ 相の界面に起因する界面エネルギー、 E_{surf}^p の和として表される。

FeおよびCの*i*相($i=\alpha, \theta$)における化学的ポテンシャル、 G_{Fe}^i 、 G_{C}^i は、正則溶体近似を拡張したモデルにより以下のように与えられる。

$$\begin{aligned} G_{\text{Fe}}^i &= {}^\circ G_{\text{Fe}}^i + RT(n/m)\ln(1-y_c) + (1/m)y_c^2 L_{\text{CV}}^i \\ G_{\text{C}}^i &= {}^\circ G_{\text{C}}^i + RT \ln\{y_c/(1-y_c)\} - (2/n)y_c L_{\text{CV}}^i \\ y_c &= (m/n)\{c/(1-c)\} \end{aligned} \quad (4-1)$$

ここで、 ${}^\circ G_{\text{Fe}}^i$ 、 ${}^\circ G_{\text{C}}^i$ は純粋Fe、C元素1mol当たりの化学的自由エネルギー、 y_c 、 n 、 m は各相のC濃度を示すパラメータ、 c はC元素のモル濃度、 L_{CV}^i は侵入型副格子中のC元素と空孔との結合エネルギーである。そして、*i*相の化学的自由エネルギー G^i は次式のように与えられる。

$$G^i = (1-c)G_{\text{Fe}}^i + cG_{\text{C}}^i \quad (4-2)$$

次に、組織1molあたりの界面エネルギーは、次式のように与えられる⁽⁵⁾⁽⁷⁾。

$$E_{\text{surf}}^{\text{p}} = A\gamma_s V_m \quad (4-3)$$

ここで、 A は組織単位体積あたりに存在する α 相と θ 相の界面積で、ラメラ間隔、 l_p を用いて $A=2/l_p$ と与えられる。 γ_s は界面エネルギー密度で温度、 T の関数で表され、また、 V_m はパーライト組織1molあたりの体積で、 α 相および θ 相の密度、 ρ^α, ρ^θ から各相のモル体積、 V_m^α, V_m^θ を導き、平衡状態図から得られる θ 相の体積分率、 f^θ を用いて次式で与えられる。ただし、 θ 相のモル体積は、Fe原子1molとC原子1/3molに対する体積とした。

$$\begin{aligned} V_m &= V_m^\alpha(1-f^\theta) + V_m^\theta f^\theta \\ &= \frac{M_{\text{Fe}}}{\rho^\alpha}(1-f^\theta) + \frac{M_{\text{Fe}} + (1/3)M_{\text{C}}}{\rho^\theta} f^\theta \end{aligned} \quad (4-4)$$

ここで、 M_{Fe} と M_{C} はそれぞれFeおよびC原子の原子量である。なお、 γ 相とパーライト組織の界面の界面エネルギーは考慮しなかった。それは、粒界からパーライト組織が形成を始めるごく初期の段階を除いて、その界面積は、 α 相/ θ 相の界面積と比較して非常に小さいからである。

(4-1)~(4-4)式を用いて $G_{\text{system}}^{\text{p}}$ は、

$$G_{\text{system}}^{\text{p}} = (1-f^\theta)G^\alpha + f^\theta G^\theta + E_{\text{surf}}^{\text{p}} \quad (4-5)$$

と表される。

(2) オーステナイト相の組織自由エネルギー

時効時間に伴う γ 相中の初析 α 相の析出過程は、 α 相の体積分率、 f^α の時間変化の実験データを、以下のJohnson-Mehlの関係式⁽⁸⁾にフィッティングさせて表す。

$$f^\alpha = 1 - \exp(-kt^n) \quad (4-6)$$

t は時間、 k は反応速度定数に対応する係数、 n は時間指数と呼ばれるものである。

次に、初析 α 相が析出したことによる γ 相の組成変化量を導く。組成、 c^α の初析 α 相がモル分率、 a だけ析出したときの γ 相の組成、 c^γ は、平均組成、 c_0 との関係より、

$$c_0 = (1-a)c^\gamma + ac^\alpha \quad (4-7)$$

と表される。また、 f^α は α 相および系全体のモル体積、 V_m^α, V_m を用いて、

$$f^\alpha = aV_m^\alpha / V_m \quad (4-8)$$

と表される。ここで、 V_m は γ 相のモル体積、 V_m^γ で代用する。(4-7)式と(4-8)式より、

$$c^\gamma = (c_0V_m^\alpha - c^\alpha V_m^\gamma f^\alpha) / (V_m^\alpha - V_m^\gamma f^\alpha) \quad (4-9)$$

と導かれる。(4-9)式の c^γ から、(4-1)および(4-2)式を用いて γ 相の化学的自由エネルギー、 G^γ を算出する。そして、この f^α の関数である G^γ を γ 相の組織自由エネルギーと見なす。

$$G_{\text{system}}^\gamma = G^\gamma(f^\alpha) \quad (4-10)$$

つまり、初析 α 相が析出したことによる γ 相の組成変化および化学的自由エネルギー変化を導いて、 γ 相の組織自由エネルギーを算出した。

(3) パーライト変態の解析法

パーライト組織の形成は、 γ 相とパーライト組織の界面である先進粒界での溶質原子の拡散によってのみ支配されると考え、先進粒界の移動速度、 v_p を以下のように導出した。まず、C原子が先進界面内においてパーライト組織の形成に必要な有効拡散距離、 L_e だけ拡散すると、先進界面は先進粒界幅、 δ だけ移動する。これに要する拡散時間、 t_δ は、先進粒界内におけるC原子の粒界拡散係数、 D_p を用いて、

$$t_\delta = L_e^2 / D_p \quad (4-11)$$

と表される。これより、先進界面が距離、 d だけ進むのに要する時間、 t_0 は次式にて与えられる。

$$\begin{aligned} t_0 &= dt_\delta / \delta \\ &= dL_e^2 / (\delta D_p) \end{aligned} \quad (4-12)$$

さらに、 $t_0=1$ とした場合の d は先進粒界の移動速度、 v_p に等しい。従って次式が与えられる。

$$v_p = \delta D_p / L_e^2 \quad (4-13)$$

本計算では、 L_e の値をラメラ間隔の半分、 $(l_p/2)$ と仮定した。また、 D_p には以下のアレニウス式を用いて温度依存性を考慮する。

$$D_p = D_{0,p} \exp\{-Q_p/(RT)\} \quad (4-14)$$

ここで、 $D_{0,p}$ 、 Q_p は粒界拡散の振動数項および活性化エネルギーである。

(4-13)式より、単位時間内の組織変化に議論を限定した場合、ラメラ間隔が短いほど先進粒界が最も速く進むことが分かる。しかし、ラメラ間隔の最小値は、パーライト変態の駆動力より決定される。すなわち、駆動力、 ΔG が全て界面エネルギー、 E_{surf}^p に変換されたとき、 $\Delta G = E_{\text{surf}}^p$ の関係よりラメラ間隔の最小値は導かれる。そして、このときの先進粒界の移動速度が最大値となり、それ以上速い場合は存在しない。この場合のラメラ間隔を l_p^{min} 、移動速度を v_p^{max} とすれば、単位時間内のパーライト変態を解析するには、先進粒界からの距離、 v_p^{max} 内における γ 相の組織自由エネルギー収支を考えればよいことになる。また、パーライト組織のphase fractionの効果は、この局所領域内のphase fractionを考えればよい。なぜなら、距離、 v_p^{max} より先の粒内ではパーライト変態は生じず、初めの γ 相のままエネルギー状態は変化していないからである。従って、単位時間におけるパーライト組織のphase fraction変化、 df_p/dt は次式にて定義される。

$$\begin{aligned} df_p/dt &= v_p(l_p)/v_p^{\text{max}}(l_p^{\text{min}}) \\ &= (l_p^{\text{min}}/l_p)^2 \end{aligned} \quad (4-15)$$

そして、系全体の組織自由エネルギー変化 ΔG_{system} は、次のように表される。

$$\Delta G_{\text{system}} = \{1 - (df_p/dt)\}G_{\text{system}}^\gamma + (df_p/dt)G_{\text{system}}^p \quad (4-16)$$

今ここで、パーライト組織のラメラ間隔が非常に短い場合は、(4-13)式より先進粒界の進む速度が速く、パーライトのphase fractionは単位時間内に大きく増加する。しかし、ラメラ間隔が短いために、(4-3)式より界面エネルギーが大きくなり、パーライト組織そのものが持つエネルギーは γ 相のときからそれほど減少しない。一方、ラメラ間隔が比較的大きいときは、パーライトのphase fractionは短時間に大きく増加させることはできないが、組織そのものがもつエネルギーは大きく下げることができる。そこで、それぞれの単位時間内においてラメラ間隔、 l_p を変化させて(4-16)式を計算し、 ΔG_{system} が最も大きく減少するようなラメラ間隔を導き、(4-15)式よりパーライト組織の成長量を決定した。

ただし、エネルギー論を用いて初析 α 相およびパーライト組織の核生成を予測するには、 γ 相粒界のエネルギーの不均一場を考慮する必要があると思われ、解析が大変複雑になることが予想される。そこで、本計算においては、核生成の問題について以下に示すような単純化したモデルを用いた。初析 α 相については、その変態率が(4-6)式に従うものとした。パーライト組織については、計算における時効時間、 t が、パーライト組織を形成するのに必要な距離だけC原子が拡散するのに要するだけ経過しており、かつ、パーライト組織が形成されることにより系全体の自由エネルギーが少しでも減少するような場合に、初析 α 相が析出する前に存在する全 γ/γ 相粒界面の1/6の粒界面から、速やかにパーライト組織が核生成し成長を始める、つまり、粒界面の1/6の部分でサイトサチュレーションを仮定した。なお、パーライト組織発生場所の確率を示す1/6の値は、フィッティングパラメータである。そして、パーライト組織のphase fraction, f_p を以下の式で求めた。

$$f_p = x/r \quad (4-17)$$

ここで、 r は γ 相の平均結晶粒半径、 x はパーライト組織の成長幅である。この式は、結晶粒径が小さいほどパーライト組織の核生成サイトが多くなり、パーライト変態の完了までに要する時間が短くなることを意味する。

以上述べた計算方法を以下にまとめる。組織変化を予測しようとする合金組成・温度を設定した後、(4-6)~(4-10)式より変態時間、 t_1 における初析 α 相の変態率を算出し、 γ 相の組成変化および自由エネルギー変化を導く。(4-15), (4-16)式より系全体の組織自由エネルギーが単位時間あたり最も減少するようなラメラ間隔、 l_p を求め、(4-13), (4-14), (4-17)式に代入して、先進界面の移動速度からパーライト組織のphase fractionの変化量を求める。次に、同様にして時効時間、 $t_2 > t_1$ におけるパーライト組織のそれを求め、これを、結晶粒内のパーライト組織のphase fractionが1になるまで繰り返すことにより、パーライト変態の変態率変化を予測する。

(4) 計算に用いたパラメータ

Fe-C合金の γ 相、 α 相、 θ 相の化学的自由エネルギーは以下の値⁹⁾を用いた。なお、エネルギーの基準は、Fe側は純Feの γ 相に、C側はグラファイトにとるので、 ${}^{\circ}G_{Fe}^{\gamma} = 0$, ${}^{\circ}G_C^{\theta} = 0$ である。

○ γ 相

$$\begin{aligned}
 {}^\circ G_{\text{Fe}}^\gamma &= 0 \quad (\text{J/mol}) \\
 {}^\circ G_{\text{C}}^\gamma &= {}^\circ G_{\text{C}}^{\text{gr}} + 46115 - 19.178T \quad (\text{J/mol}) \\
 L_{\text{CV}}^\gamma &= -21079 - 11.555T \quad (\text{J/mol}) \\
 m &= 1 \quad n = 3
 \end{aligned} \tag{4-18}$$

○ α 相

$$\begin{aligned}
 {}^\circ G_{\text{Fe}}^\alpha &= {}^\circ G_{\text{Fe}}^\gamma - 7715 + 1.437T + 1.15T \ln T - 6.4 \times 10^{-4} T^2 \\
 &\quad - 9304.9 \left\{ \frac{1}{6} \left(\frac{T}{1043} \right)^4 + \frac{1}{135} \left(\frac{T}{1043} \right)^{10} + \frac{1}{600} \left(\frac{T}{1043} \right)^{16} \right\} \quad (\text{J/mol}) \\
 {}^\circ G_{\text{C}}^\alpha &= {}^\circ G_{\text{C}}^\gamma + 62184 - 20.425T \quad (\text{J/mol}) \\
 L_{\text{CV}}^\alpha &= 0 \quad (\text{J/mol}) \\
 m &= n = 1
 \end{aligned} \tag{4-19}$$

○ θ 相

$$G^\theta = (3/4) {}^\circ G_{\text{Fe}}^\gamma + {}^\circ G_{\text{C}}^{\text{gr}} / 4 + (39828 - 193.296T + 22.3452T \ln T) / 4 \quad (\text{J/mol}) \tag{4-20}$$

また、化学的自由エネルギー以外の計算に用いたパラメータをTable 4-1にまとめた。この中で、C原子の粒界拡散についてのデータは未だ正確な値が得られていない。そのため、粒界拡散の拡散速度が体拡散のそれよりも幾分速いことを考慮して、振動数項 D_{0p} については、Mehlらによって測定された γ 相中におけるC原子の体拡散に関する振動数項の値⁽¹⁵⁾を、活性化エネルギー Q_p については、同じくMehlらによって測定された体拡散の活性化エネルギー⁽¹⁵⁾の、約半分の値と推測した。初析 α 相については、Fig.4-5より、体積率0.355で平衡状態となったため、初析 α 相の体積分率、 f^α の時間変化は、以下のJohnson-Mehlの関係式⁽⁸⁾に従うものとする。 n, k は、温度依存性を考慮して実験結果からフィッティングさせて求めた。

$$\begin{aligned}
 f^\alpha &= 0.355 \left\{ 1 - \exp(-kt^n) \right\} \\
 n &= 1.13 \times 10^2 - 0.256T + 1.47 \times 10^{-4} T^2 \\
 \ln k &= 65.6 - 7.63 \times 10^{-2} T
 \end{aligned} \tag{4-21}$$

Table 4-1 Numerical values used for the calculation.

Parameter	Symbol	Value	Unit	Ref.
Atomic weights	M_{Fe}	5.58×10^{-2}	kg/mol	(10)
	M_{C}	1.20×10^{-2}		
Densities	ρ^{γ}	7.90×10^3	kg/m ³	(11)(12)
	ρ^{α}	7.87×10^3		(11)
	ρ^{β}	7.68×10^3		(13)
Interfacial energy density	γ_s	$1.40 - 6.67 \times 10^{-4} T$	J/m ²	(14)
Frequency factor of the grain boundary diffusion	$D_{0,p}$	2.50×10^{-5}	m ² /s	(15)
Activation energy of the grain boundary diffusion	Q_p	1.20×10^5	J/mol	(15)

4-3-2 計算結果および考察

(1) 時効温度に伴うラメラ間隔の変化

Fig.4-7の実線は、組織自由エネルギー理論より求めた時効温度に伴うラメラ間隔の変化であり、●はFig.4-3で示した本実験結果である。これより、本理論に基づく計算においても、ラメラ間隔が過冷度に反比例する傾向が再現できた。

ラメラ間隔の理論的な解析はこれまでに多くの研究がなされているが、ここでは、特にZenerの研究⁽⁴⁾を取り上げ、本計算結果との比較を行った。Fig.4-7の点線が、Zenerの理論より予測したパーライト変態温度に伴うラメラ間隔の変化である。なお、本理論では、パーライト変態に対する初析 α 相の影響を取り入れているため、相変態の駆動力の一部が初析 α 相の析出にも消費され、パーライト組織の形成に使われる駆動力は、初析 α 相の析出量に伴い異なってくる。よって、Fig.4-7では、Zenerの理論、本理論共に、パーライト変態終了時の化学的駆動力を用いて計算を行った。両者を比較すると、ラメラ間隔が過冷度に反比例する傾向は一致したが、その値は本計算結果の方が小さい値となった。両者とも、ラメラ間隔を算出するのに、ラメラ間隔を変化させて自由エネルギーが最も速く減少するときの値を見いだす方法で行っている。しかし、Zenerの理論では、パーライト組織の成長は原子の体拡散により律速されると仮定し、パーライト変態の駆動力の(1/2)が界面エ

エネルギーに変化するとしている。それに対し本理論では、原子の界面拡散により律速されると仮定し、その成長速度が(4-13)式に従うとしている。そのため、パーライト組織の成長に伴う単位時間当たりの組織自由エネルギーの変化量($\partial G_{\text{system}} / \partial t$)(*ただしパーライト変態終了時を考えているため $f_p=1$)は、

$$\begin{aligned} \partial G_{\text{system}} / \partial t &= G_{\text{system}} v_p \\ &= \delta D_p \left\{ (\Delta G_0 / l_p^2) + (2\gamma_s / l_p^3) \right\} \end{aligned} \quad (4-22)$$

となる。ここで ΔG_0 は単位体積当たりの化学的駆動力である。そして、この自由エネルギーの変化量が最大になるような l_p を導いて解析を行っているので、以下の条件が成立する。

$$\frac{\partial(\partial G_{\text{system}} / \partial t)}{\partial l_p} = -\frac{2\delta D_p}{l_p^3} \left(\Delta G_0 + \frac{3\gamma_s}{l_p} \right) = 0 \quad (4-23)$$

これより、

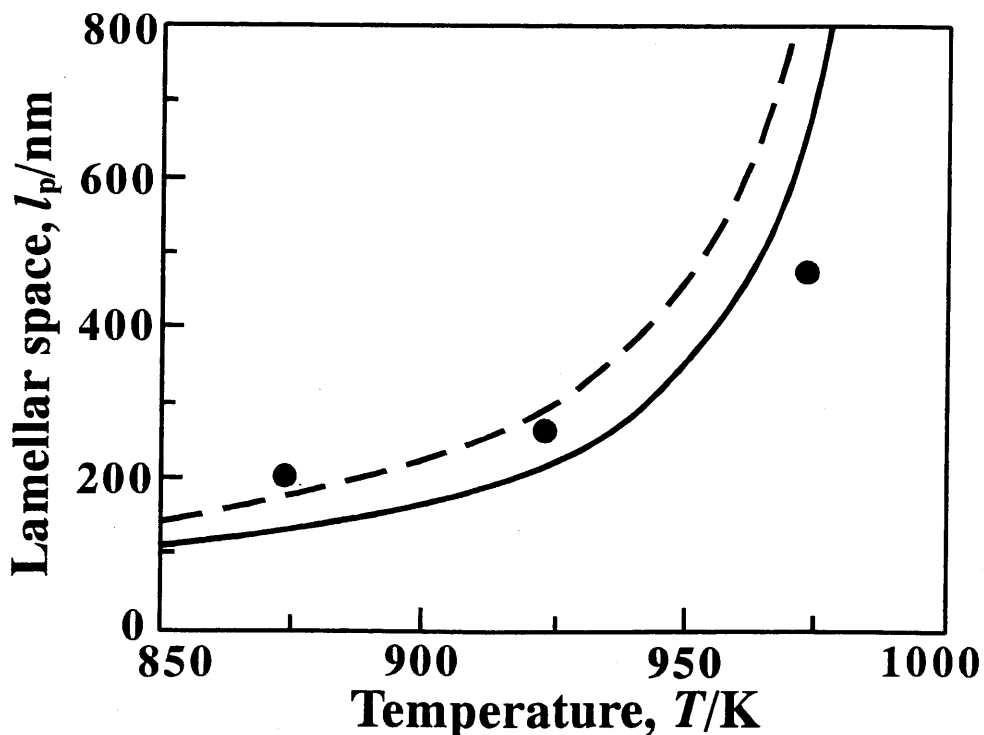


Fig.4-7 Solid curve show the change of the interlamellar spacing with aging temperature calculated by the system free energy theory, and the dashed curve show one calculated by Zener's theory⁽⁴⁾. The solid circles are present experimental results.

$$2\gamma_s / l_p = (-2/3)\Delta G_0 \quad (4-24)$$

が導かれ、界面エネルギーが駆動力の(2/3)倍となる。よって、Fig.4-7で示すように、本理論より求めたラメラ間隔は、Zenerの理論で予想される値の(3/4)倍となった。

(2) TTT 図

計算より予測したTTT曲線を、Fig.4-6の実験より求めたそれと重ねて示すと、Fig.4-8のようになる。図中の太い点曲線が計算より予測したパーライト変態の開始線を、太い実曲線が終了線を示す。また、細い点曲線、実曲線は、それぞれ実験より求めた変態開始線、終了線である。ただし、本実験の光学顕微鏡観察では、パーライト変態率約10%において初めてパーライト組織を確認できたので、計算においても10%変態線を変態開始線とした。Fig.4-6と比較すると、計算結果は、変態線の形状や位置に関して実験結果を概ね再現することができている。ただし、変態開始線については、計算値が実験値よりも数秒間早く変態が始まる結果となった。これは、計算において、不純物の影響やパーライト組織の核形成の問題を取り上げなかったためと思われる。

エネルギー論で組織の時間変化を予測することは可能である⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾が、原子の移動に関する詳細な情報は、通常、速度論を利用しなければ得ることができないとされている。しかし本研究では、粒界拡散支配であることから導いた(4-13)式を用いて、TTT図を概ね再現することができた。最近、非線形項をも考慮した拡散方程式の数値解析法が確立されつつあり、組織形成の計算機シミュレーションの分野において多くの成果を得ている⁽¹⁸⁾⁻⁽²⁰⁾。これらの方法を、本計算の(4-13)式の代わりに用いれば、さらに精度よく組織形成過程を算出することができるであろう。しかし、一般に、固相である母相の粒界から、パーライト組織のような別の固相の不連続析出物が形成される場合は、これと並行して、初析 α 相のように連続析出による析出物が形成されることが多い。このような複数の現象が並行して進行するような組織変化を速度論のみで解析することは、計算機の処理能力が著しく進歩した現代においても大変困難な作業である。それに対し組織自由エネルギー理論では、エネルギーという同一の尺度から組織変化を総合的に捉えているため、複数の現象が相互に作用しながら進行するような複雑な組織変化過程を、比較的容易に取り扱うことができる。よって、本研究で取り上げたパーライト変態のような粒界反応型析出を対象にする場合は、エネルギー論と速度論の両者の特長を生かして、組織変化を解析することが重要である。

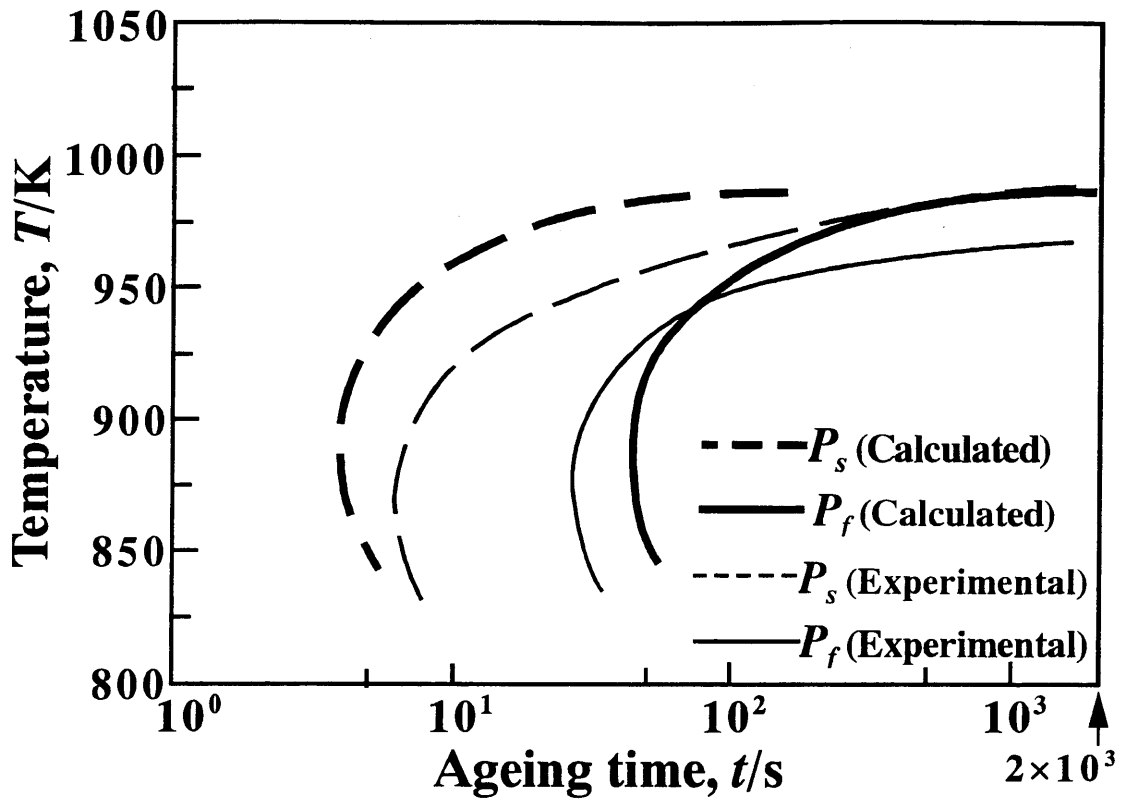


Fig.4-8 Calculated and experimental TTT diagram of Fe-0.5mass%C alloy. The bold dashed curve shows the calculated c-curve of the pearlite transformation start and the bold close one shows that of the pearlite transformation finish. The plain ones show the experimental c-curves.

4-4 結言

市販鋼Fe-0.5mass%C合金のフェライト・パーライト変態を光学顕微鏡および透過型電子顕微鏡を用いて観察し、ラメラ間隔の時効温度変化およびTTT曲線を求めた。さらに、組織自由エネルギー理論に基づいて理論的な解析を行った。得られた結果は以下の通りである。

- (1) 本計算では、初析 α 相が析出したことによる γ 相の組成変化および化学的自由エネルギー変化を算出して、初析 α 相の析出に相分解の駆動力の一部が消費されることを考慮した。これより、粒界でのパーライト変態に及ぼす粒内での初析 α 相の析出の影響を取り入れた計算方法を提案した。
- (2) 組織自由エネルギー理論より算出したパーライト組織のラメラ間隔は、過冷度に反比例する傾向を再現でき、定量的にも実験結果とよい一致を示した。これは、エネルギー論を用いてラメラ組織の組織形態を予測できることを示す。
- (3) 本理論を用いて計算より予測したTTT図は、パーライト変態の開始および終了を示す恒温変態曲線の位置や温度依存性について、実験結果と比較的よい一致を示した。

参考文献

- (1) 矢田 浩: ふえらむ, **1**(1996), 23.
- (2) 落合征雄, 西田世紀, 大羽 浩, 川名章文: 鉄と鋼, **79**(1993), 1101.
- (3) Pellisier, G. E., M. F. Hawkes, W. A. Johnson and R. F. Mehl: Trans. ASM, **30**(1942), 1049.
- (4) C. Zener: Trans. AIME, **167**(1946), 550.
- (5) 小山敏幸, 宮崎 亨: 日本金属学会誌, **53**(1989), 643.
- (6) 小山敏幸, 宮崎 亨, 土井 稔: 日本金属学会誌, **53**(1989), 651.
- (7) T. Miyazaki and T. Koyama: Mater. Sci. & Eng., **A136**(1991), 151.
- (8) W. A. Johnson and R. F. Mehl: Trans. AIME, **416**(1939), 135.
- (9) J. Ågren: Metall. Trans., **10A**(1979), 1847.
- (10) “金属データブック”改訂3版, 日本金属学会編, 丸善, (1993), pp. 4.
- (11) A. Taylor and B. J. Kagle: “*Crystallographic Data on Metals and Alloys*”, Dover, New York, (1963), pp. 254.
- (12) A. Goldsmith, T. E. Waterman and H. J. Hirshhorn: “*Handbook of Thermal-physical Properties of Solid Materials*”, Vol.1, Macmillan, New York, (1961), pp. 369.
- (13) E. J. Fasiska and G. A. Jeffrey: Acta Cryst., **19**(1965), 463.
- (14) J. J. Kramer, G. M. Pound and R. F. Mehl: Acta Metall., **6**(1958), 763.
- (15) C. Wells, W. Batz and R. F. Mehl: Trans. AIME, **188**(1950), 553.
- (16) 小山敏幸, 宮崎 亨: 日本金属学会誌, **56**(1992), 1266.
- (17) T. Miyazaki and T. Koyama: Phil. Mag., **A68**(1993), 891.
- (18) 小山敏幸, 宮崎 亨, 土井 稔: 日本金属学会誌, **60**(1996), 553.
- (19) 小山敏幸, 宮崎 亨, 土井 稔, A. M. Mebed, 守屋 健: 日本金属学会誌, **60**(1996), 560.
- (20) 宮崎 亨: 日本金属学会会報「まてりあ」, **36**(1997), 854.

第5章 Al-Zn合金の 連続・不連続析出への応用

5-1 緒言

Al-Zn合金は7000系Al合金の基本2元系である。MgやCu等を添加し、熱処理による析出硬化を利用して、航空機・機械部品・スポーツ用具等の展伸材として使われている。また、近年では超塑性を示す材料として注目されている⁽¹⁾。そのため、本合金系に関する研究はこれまでに数多く行われており、等温時効に伴う相分解過程についても、既に多くのことが明らかになっている。α相(fcc構造)の過飽和固溶状態にある本合金を、個体偏晶反応温度よりも低温で等温時効すると、粒内では微細なGPゾーンが形成され、さらには中間相であるR相またはα'相が形成された後、平衡相のβ相(hcp構造)が析出する⁽²⁾⁻⁽⁵⁾。同時に粒界からは、α相とβ相の平衡相に相分離したラメラ構造が、不連続析出により形成されることも知られている⁽⁶⁾⁻⁽¹¹⁾。しかし、本合金の組織形成過程に関する研究では、粒内での連続析出、または粒界からの不連続析出のみに着目して行われており、両方の析出現象を共に視野に入れた研究は数少ない⁽¹²⁾⁻⁽¹⁴⁾。また、Al-Zn以外の合金においても、例えばCu-Ni基3元系合金において連続析出と不連続析出の関連を実験的に調べ、エネルギー論的に考察した研究⁽¹⁵⁾⁻⁽¹⁷⁾はあるが、具体的に理論的な解析をするまでには至っていない。

そこで本研究では、組織自由エネルギー理論を用いて連続・不連続両析出現象を解析する方法を提案する。そして、Al-16.0, 21.2および26.4at%Zn合金を固体偏晶反応温度より低温で時効した場合に応用して、恒温変態曲線(TTT)図を計算により予測し、以前、小山・川口らが行った実験結果⁽¹⁸⁾と比較・検討することを目的とする。

5-2 実験的解析

本項では、小山・川口らによって実験的に行われた研究内容⁽¹⁸⁾を再掲する。

5-2-1 実験方法

純Alと純Znをカーボンるつぼにて大気中で溶解し内径6mmの石英管で吸い上げ、Al-

16.0, 21.2 および 26.4at%Zn の 3 組成の棒状試料を作成する。得られた試料を、熱間または冷間圧延により厚さ 0.4mm の板状試料とした。これらの試料を、 α 単相領域の 673K で 7.2ks の溶体化処理をした後、258K に冷却したエチルアルコール中に焼き入れし、直ちに液体窒素中に浸漬した。Fig.5-1 の平衡状態図に●で示した 375~523K の温度領域で、油浴を用いて等温時効を行った。このときの試料の平均結晶粒半径は約 $25\mu\text{m}$ であった。そして、2~3%HF 水溶液を用いて腐食した試料を光学顕微鏡にて観察し、その顕微鏡写真を面分析することにより、不連続析出のラメラ組織の占有率を測定した。また、一連の内部組織変化の観察には透過型電子顕微鏡(TEM)(JEOL 社、JEM-200A, JEM-2000FX 加速電圧 200kV)を用いた。電子顕微鏡用の薄膜試料は、過塩素酸エタノール液($\text{HClO}_4 : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : \text{H}_2\text{O}=3 : 40 : 7$)を使用した電解研磨(電圧 50V, 液温 223K)により作成した。

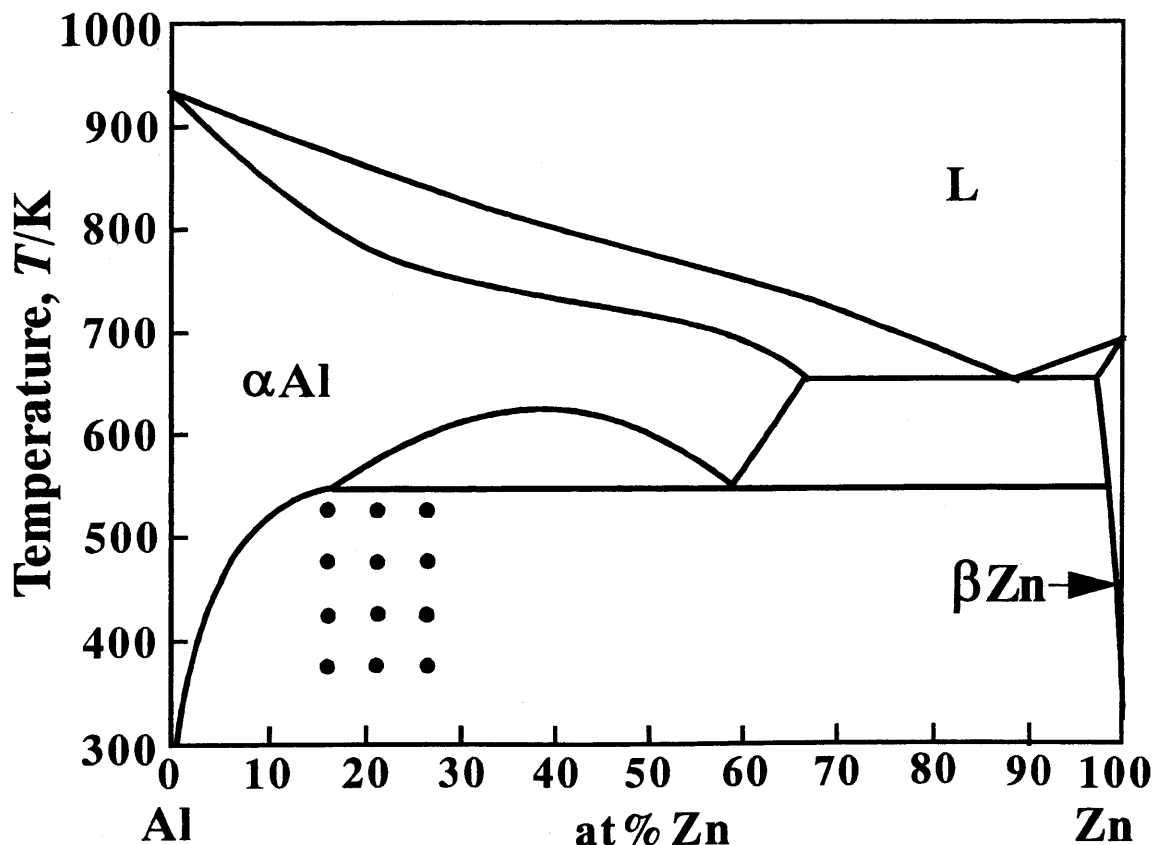


Fig.5-1 The equilibrium phase diagram of Al-Zn binary alloy⁽¹⁹⁾. The isothermal aging in present work was performed in the compositions and the temperatures as shown at the circles.

5-2-2 実験結果

Fig.5-2 は、Al-21.2at%Zn 合金を 473K で時効したときの内部組織変化を示す TEM 写真である。(a)より、20s の短時間で既に粒界から不連続析出によるラメラ組織が形成されており、平衡相の α 相と β 相に相分離しているのが分かる。(b)~(d)は不連続析出が起きていない粒内の組織変化を示している。短時間時効では、(b)のように α 相の GP ゾーンが形成され、時効の進行に伴い、(c)に示すような板状の R 相が観察された。これらの R 相は、さらなる時効によって、(c), (d)のような平衡相の β 相に変態した。

Fig.5-3 は、各合金における時効に伴うラメラ組織の面積率変化を測定した結果である。時効温度が高く、かつ高 Zn 濃度の合金ほど、不連続析出の開始時間が短時間側へ移行する。また、高 Zn 濃度合金を高温で時効した場合、ラメラ組織の面積率が 100%に到達する前に、ラメラ組織の成長が停止してしまうのが分かる。

これらのデータを TTT 図として整理したのが Fig.5-4 である。図中の■と実曲線はラメラ組織の等面積率曲線を、数字は面積率を示している。いずれの合金においても、高温ほど不連続析出が早く始まるが、その後のラメラ組織の成長過程においては、面積率が増加するにつれて等面積率曲線は次第に C カーブを描くようになり、高温側で成長が遅滞していることが分かる。この傾向は Zn 濃度の低下とともにより顕著になる。また、図中の一点鎖線および点曲線は、粒内の連続析出組織の変化を示している。 α 過飽和固溶体から、図の左端の時効時間 10s において既に GP ゾーンが形成されており、時効の進行に伴い点曲線において R 相が、一点鎖線において平衡相の β 相が析出したことを示している。ともに高温であるほど、また高 Zn 濃度であるほど析出が早いことが分かる。

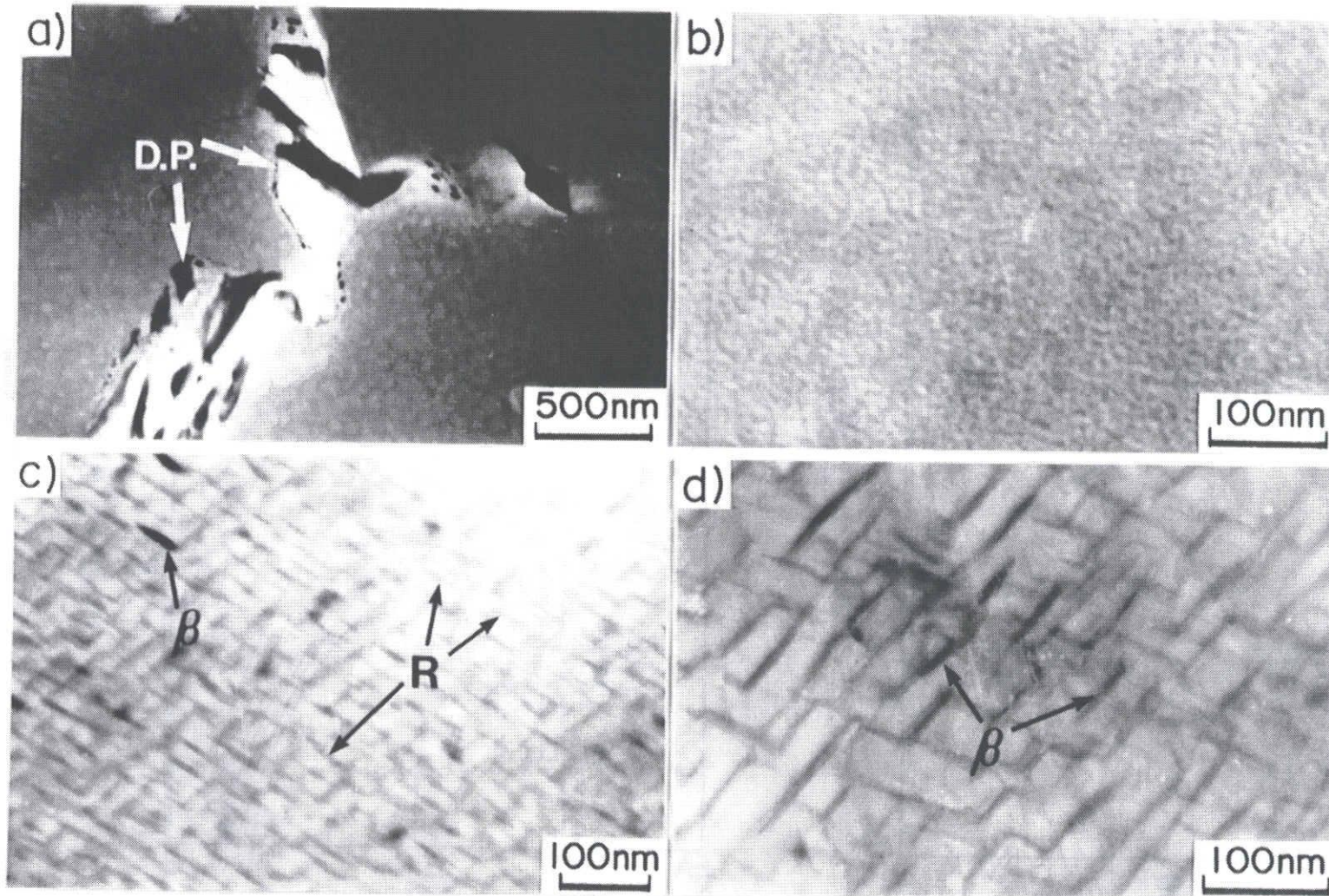


Fig.5-2 TEM micrographs of Al-21.2at%Zn alloy aged at 473K for (a)20s, (b)60s, (c)200s and (d)1ks, respectively⁽¹⁸⁾. Micrograph (a) shows the early stage of discontinuous precipitation. Micrographs (b)~(d) show the microstructural change in the matrix.

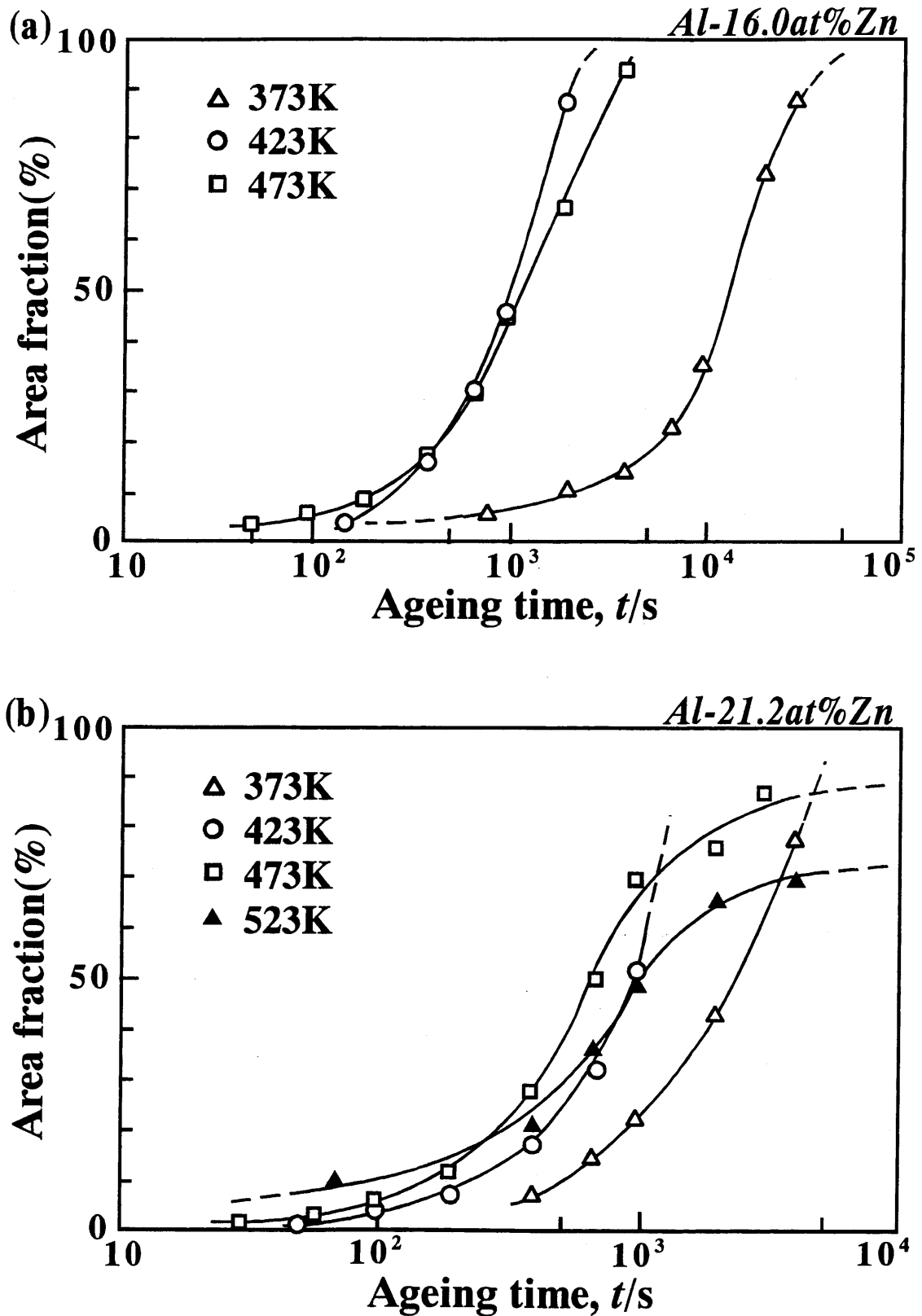


Fig.5-3 Changes in the area fraction of lamellar structure in (a)Al-16.0at%Zn, (b)Al-21.2at%Zn and (c)Al-26.4at%Zn alloys aged at various temperatures⁽¹⁸⁾.

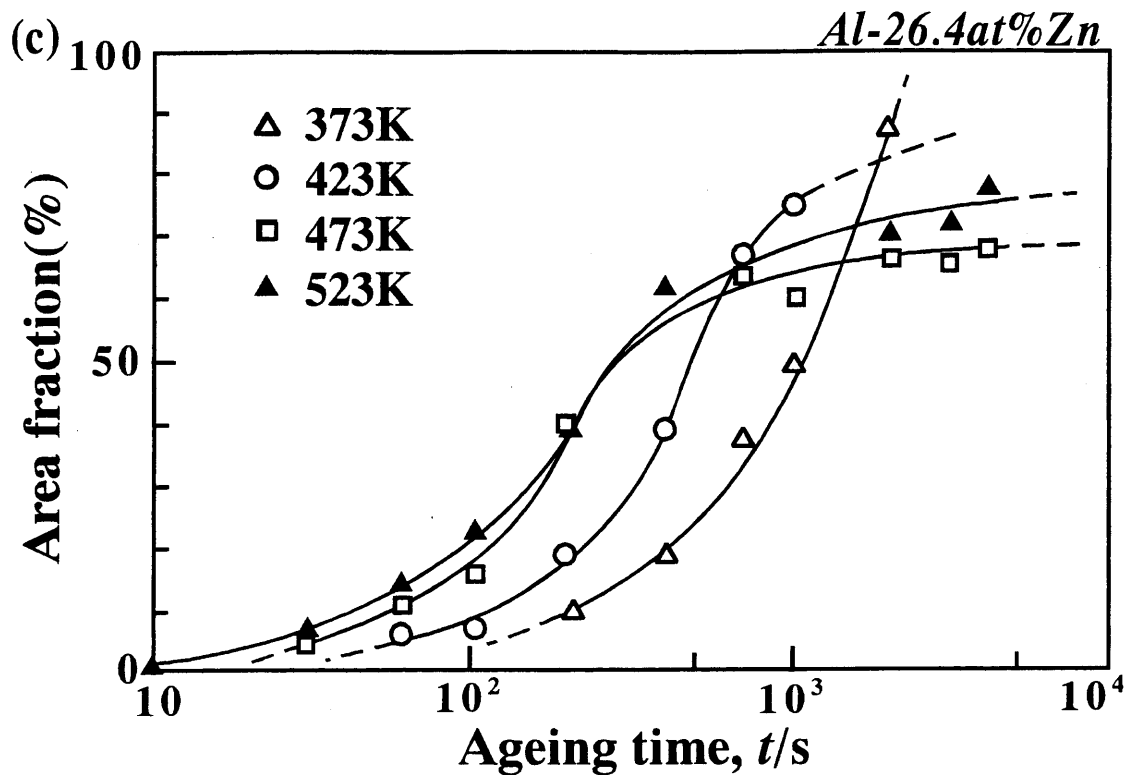


Fig.5-3 Continued from previous page.

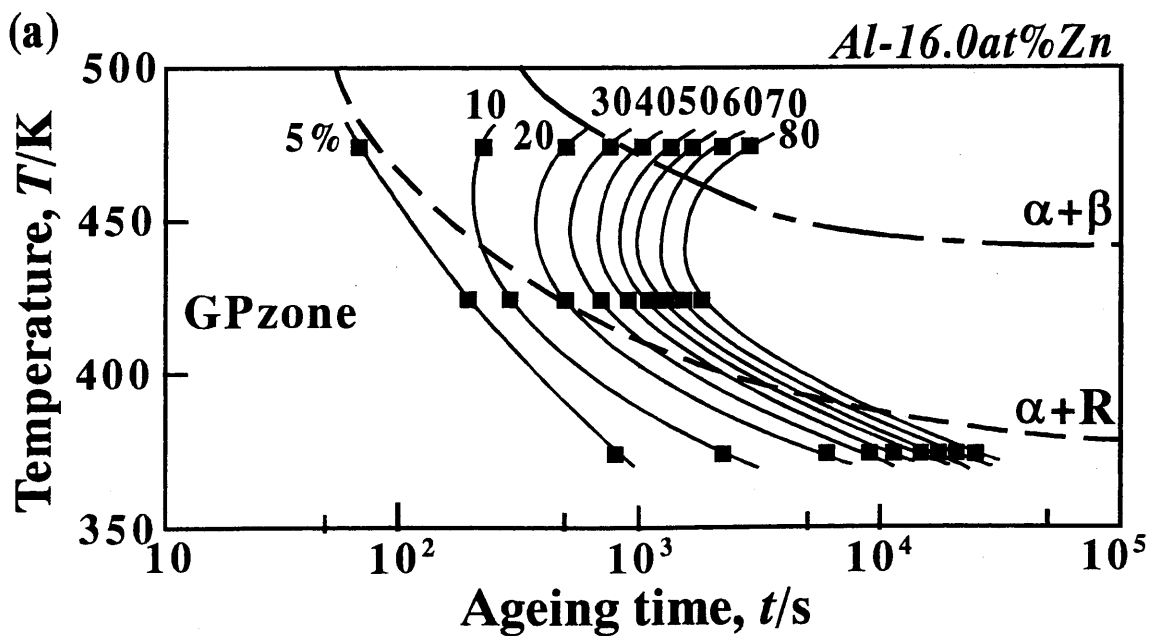


Fig.5-4 Experimental TTT diagrams of (a)Al-16.0at%Zn, (b)Al-21.2at%Zn and (c)Al-26.4at%Zn alloys⁽¹⁸⁾. Squares and solid curves show the changes of area fraction of lamellar structure from grain boundary. Dashed-dotted and dashed curves show the precipitation of R phase and β phase in the matrix, respectively.

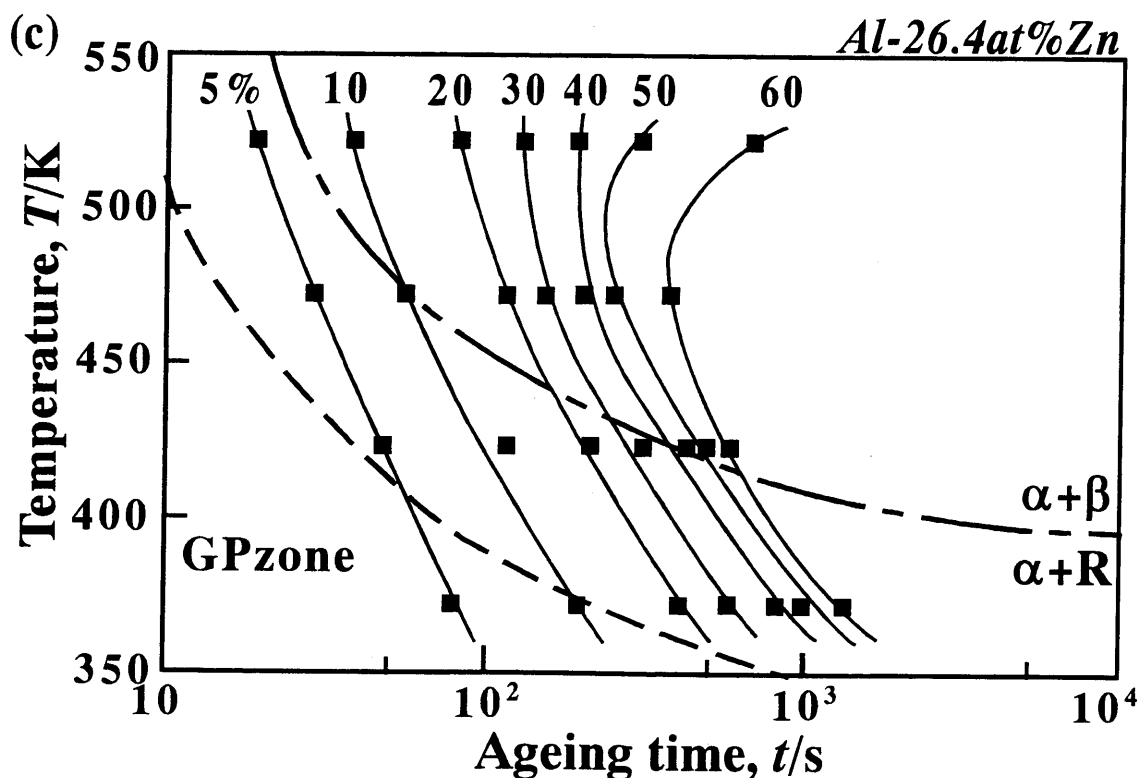
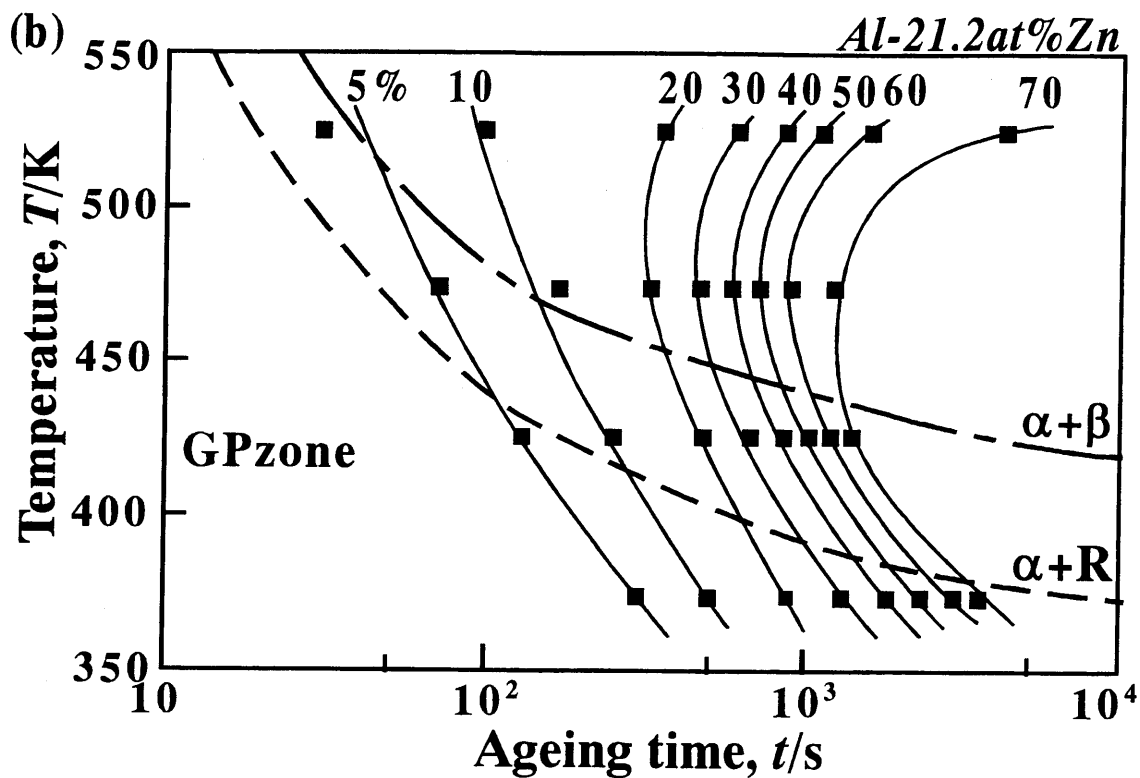


Fig.5-4 Continued from previous page.

5-3 組織自由エネルギー理論に基づく解析

5-3-1 計算方法

前項の実験結果⁽¹⁸⁾から明らかなように、Al-Zn 合金を時効すると 2 つの組織が形成される。1 つは、粒内において α 過飽和固溶体から $(\alpha_1+\alpha_2)$ の GP ゾーンが形成され、中間相の R 相が析出した後、平衡相の β 相に変態する連続析出組織であり、もう 1 つは、粒界から平衡相の α 相と β 相のラメラ組織が粒内に進行する不連続析出である。そのため、組織自由エネルギー理論を用いて本合金の組織形成過程を解析するには、それぞれの組織の組織自由エネルギーを算出する必要がある。そこで、本項ではまず、第(1)~(3)項にて個々のエネルギーの評価法を述べ、第(4)項にて連続析出組織の組織自由エネルギー、 $G_{\text{system}}^{\text{CP}}$ の、第(5)項にて不連続析出組織の組織自由エネルギー、 $G_{\text{system}}^{\text{DP}}$ の評価法および不連続析出組織の時間変化を算出する方法を述べる。

(1) 化学的自由エネルギーの評価

A と B の元素から成る 2 元系固溶体 1mol 当たりの化学的自由エネルギー、 G は、正則溶体近似を用いて次式で表される。

$$G(c, T) = G_A(1-c) + G_B c + \Omega_{AB} c(1-c) + RT \{c \ln c + (1-c) \ln(1-c)\} \quad (5-1)$$

G_i は純粋 i 成分 1mol 当たりの化学的自由エネルギー、 c は成分 B の濃度、 T は絶対温度、 Ω_{AB} は AB 最近接原子間の相互作用パラメータ、 R は気体定数である。

そして、組成、 c_1 と c_2 に相分離したときの組織 1mol 当たりの化学的自由エネルギー、 G_0 は、析出物の体積分率、 f を用いて次式で与えられる。

$$\begin{aligned} G_0 &= G(c_1, T)(1-f) + G(c_2, T)f \\ f &= (c_0 - c_1)/(c_2 - c_1) \end{aligned} \quad (5-2)$$

(2) 弾性歪エネルギーの評価

2相分離したときに生じる弾性歪エネルギーは、等方弾性論に基づく Williams の球状析出物に対する取扱い⁽²⁰⁾より次式を用いて求めた。その際、析出相と母相の弾性率が異なる inhomogeneous な場合について算出し、弾性率および母相と析出相間の eigen 歪に組成依存性を考慮した。

$$E_{\text{str}} = \frac{1}{2} f(1-f) \frac{C(c_1)C(c_2)}{C(c_1)(1-f) + C(c_2)f} (e^{\Gamma^*})^2 V_m \quad (5-3)$$

ここで、 $C(c)$ は組成、 c の関数である弾性定数で、

$$C(c) = 3(C_{11}(c) + 2C_{12}(c)) \quad (5-4)$$

で与えられる。 $e_{ij}^{\Gamma^*}$ はeigen歪で、母相と析出相間の格子ミスマッチ、 η を用いて

$$e_{ij}^{\Gamma^*} = \eta(c_2 - c_1) \quad (5-5)$$

と表される。 V_m は合金の平均組成、 c_0 に比例すると仮定することにより、次式で表される⁽²¹⁾⁻⁽²³⁾。

$$V_m = (M_A / \rho_A)(1 - c_0) + (M_B / \rho_B)c_0 \quad (5-6)$$

ここで、 M_i, ρ_i は*i*原子の原子量および密度である。

(3-1) 連続析出組織の界面エネルギーの評価

界面エネルギーが結晶学的方位に対して等方的である場合、組織 1mol 当たりの界面エネルギー、 E_{surf} は次式のように与えられる⁽²¹⁾⁻⁽²³⁾。

$$E_{\text{surf}} = A\gamma_s V_m \quad (5-7)$$

A は組織単位体積当たりの析出相と母相間の界面積で、連続析出組織の場合、宮崎・小山らにより、連続析出組織の析出相の体積分率、 f_{CP} と平均析出粒子間距離、 L_v の関数として、次のように表される⁽²¹⁾⁽²³⁾。

$$A_{\text{CP}} = \alpha f_{\text{CP}} (1 - f_{\text{CP}}) / L_v \quad (5-8)$$

α は析出相サイズ分布、形状、母相内における空間的な配置に依存する値で、宮崎・小山らにより、球状析出物が存在する組織やまだら構造、変調構造組織等、様々な組織における α の値を導出している⁽²¹⁾⁽²³⁾。

γ_s は界面エネルギー密度で、界面が整合である場合は、界面を構成する2相の濃度差の2乗に比例し⁽²⁴⁾、次の式で与えられる。

$$\gamma_s = {}^c\gamma_s (c_2 - c_1)^2 \quad (5-9)$$

${}^c\gamma_s$ は濃度差が1の時の界面エネルギー密度である。また、界面が非整合である場合は、組成にほとんど依存せず定数であるとした。

$$\gamma_s = {}^i\gamma_s \quad (5-10)$$

また、 L_v は連続析出組織の有効拡散距離に相当し、体拡散係数、 D_v を用いて以下の式より時間、 t と対応づけることができる。

$$t = L_v^2 / D_v \quad (5-11)$$

D_v には、以下のアレニウス式を用いて温度依存性を考慮する。

$$D_v = D_{0,v} \exp\{-Q_v / (RT)\} \quad (5-12)$$

$D_{0,v}$ は体拡散係数の振動数項、 Q_v は活性化エネルギーである。

(3-2) 不連続析出組織の界面エネルギー

本計算では、Fig.5-5のような α 相と β 相に相分離した円柱状ラメラ組織が、結晶粒界から粒内に向かって成長するようなモデルを考えた。

界面エネルギーは、(5-7)式を用いて評価する。ただし、(5-7)式中の A は、ラメラ組織の単位体積あたりに存在する α 相と β 相の界面積で、以下のように求める。ラメラ組織内の析出物の体積分率、 f_{DP} は、

$$f_{DP} = (\pi r_b^2) / L_b^2 \quad (5-13)$$

と表される。ここで L_b はラメラ間隔、 r_b は1本の円柱状セルの半径である。Fig.5-5から明らかのように、単位体積当たり $(1/L_b^2)$ 本の円柱状セルが存在するため、 A_{DP} は、

$$\begin{aligned} A_{DP} &= 2\pi r_b^2 / L_b^2 \\ &= 2\sqrt{\pi f_{DP}} / L_b \end{aligned} \quad (5-14)$$

と与えられる。なお本計算では、ラメラ組織の先進界面の界面エネルギーは考慮しなかった。それは、粒界からラメラ組織が形成を始めるごく初期の段階を除いて、その界面積は、

α 相/ β 相の界面積と比較して非常に小さいからである。

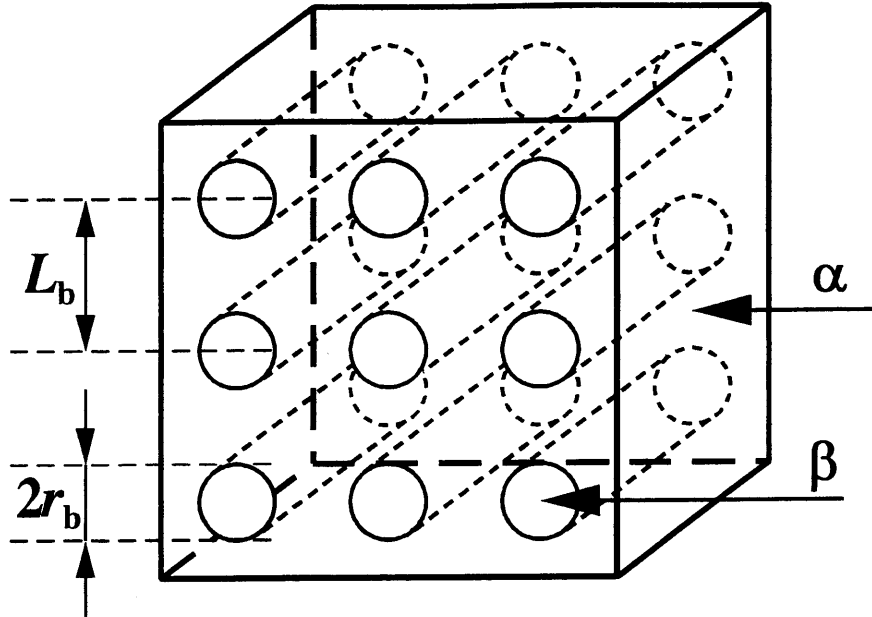


Fig.5-5 A schematic drawing of the columnar lamellar structure. L_b and r_b is the lamellar space and the radius of the unit columnar cell, respectively.

(4) 連続析出組織の解析法

(5-1)~(5-12)式より、2相分離した組織の化学的自由エネルギー、 G_0 は、合金組成、 c_0 、分離した2相の組成、 c_1, c_2 および温度、 T の関数となり、弾性歪エネルギー、 E_{str} は c_0, c_1, c_2 および格子ミスマッチ、 η の関数として、また界面エネルギー、 E_{surf} は c_0, c_1, c_2 および界面エネルギー密度、 γ_s 、時効時間、 t の関数として表現される。従って、本合金の粒内で現れうる連続析出組織の組織自由エネルギー、 G_{system}^{CP} は、次式のように $c_0, c_1, c_2, T, \eta, \gamma_s, t$ の関数となる。

$$G_{system}^{CP}(c_0, c_1, c_2, T, \eta, \gamma_s, t) = G_0(c_0, c_1, c_2, T) + E_{str}(c_0, c_1, c_2, \eta) + E_{surf}(c_0, c_1, c_2, \gamma_s, t) \quad (5-15)$$

いま、合金系、時効温度、時間および組織形態を与えれば $c_0, T, \eta, \gamma_s, t$ は定まり、 G_{system}^{CP} は c_1, c_2 のみの関数となる。この2相の組成、 c_1 および c_2 を独立に変化させて G_{system}^{CP} を数値計算し、そのうちの最低エネルギーが求める組織自由エネルギーの値である。また、そのときの c_1, c_2 の値が組織内で平衡する2相の組成を示している。このようにして、本研究では、以下の4

種類の組織に対し組織自由エネルギーを評価し、最も安定な組織を決定した。

① α 過飽和固溶体

$$G_{\text{system}}^{\text{CP①}} = G^{\alpha} \quad (5-16)$$

② $(\alpha_1+\alpha_2)$ 整合2相分解組織

球状の α 相が母相内に整合歪を伴って形成された組織

$$G_{\text{system}}^{\text{CP②}} = G_0^{\alpha_1+\alpha_2} + E_{\text{str}} + A(f_{\text{CP}}, L_v)^c \gamma_{s(\alpha/\alpha)} V_m \quad (5-17)$$

③ $(\alpha_1+\alpha_2)$ 非整合2相分解組織

球状の α 相が母相内に非整合に形成された組織

$$G_{\text{system}}^{\text{CP③}} = G_0^{\alpha_1+\alpha_2} + A(f_{\text{CP}}, L_v)^i \gamma_{s(\alpha/\alpha)} V_m \quad (5-18)$$

④ $(\alpha+\beta)$ 非整合2相分解組織

アスペクト比が10の回転楕円体形状をした β 相が母相内に非整合に形成された組織

$$G_{\text{system}}^{\text{CP④}} = G_0^{\alpha+\beta} + A(f_{\text{CP}}, L_v)^i \gamma_{s(\alpha/\beta)} V_m \quad (5-19)$$

なお、これまでの研究で確認されているR相および α' 相については、その化学的自由エネルギーの正確な値が分からなかったため、本計算の対象にはしなかった。

(5) 不連続析出組織の解析法

本計算では、ラメラ組織内の α 相は過飽和度をもち、 β 相は状態図上の平衡組成であるとした。また、変態の過程において弾性歪エネルギーは一切生じていないものとした。よって、不連続析出組織の組織自由エネルギー、 $G_{\text{system}}^{\text{DP}}$ は、化学的自由エネルギー、 G_0 と、 α 相と β 相の界面に起因する界面エネルギー、 $E_{\text{suff}}^{\text{DP}}$ の和として表される。(5-1), (5-2)および(5-7), (5-13)式より

$$G_{\text{system}}^{\text{DP}} = G_0^{\alpha+\beta} + A_{\text{DP}}^i \gamma_{s(\alpha/\beta)} V_m \quad (5-20)$$

このようなエネルギーをもつラメラ組織は、先進粒界において溶質原子が有効拡散距離、 L_c だけ拡散することにより、時間、 t_s に先進界面が先進粒界幅、 δ だけ移動することによって形成されると仮定した。そして、先進粒界の移動速度、 v は、以下のPetermannとHornbogen

の式⁽²⁵⁾に従うものとした。

$$v = \frac{\delta}{t_\delta} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \right\} \quad (5-21)$$

ここで Q は、先進界面が移動するための活性化エネルギーである。 ΔG はその駆動力で、前項の(5-1)~(5-12)および(5-15)~(5-19)式で求められた $G_{\text{system}}^{\text{CP}}$ と平衡状態でのエネルギーレベルとの差に相当する。これまでの研究⁽⁸⁾⁻⁽¹⁰⁾では、粒内が α 過飽和固溶体であると仮定して ΔG を求めているが、ラメラ組織が形成される時には、粒内では既に連続析出による相分解が進行しているのは明らかであるため、 $G_{\text{system}}^{\text{CP}}$ を用いることで連続析出による不連続析出の駆動力の減少を考慮した。 t_δ は溶質原子の粒界拡散係数、 D_b を用いて、

$$t_\delta = L_c^2 / D_b \quad (5-22)$$

と表される。 D_b は以下のアレニウス式を用いて温度依存性を考慮した。

$$D_b = D_{0,b} \exp\{-Q_b / (RT)\} \quad (5-23)$$

$D_{0,b}$ と Q_b は粒界拡散係数の振動数項と活性化エネルギーである。

また、円柱状セル周辺の溶質原子の濃度分布をFig.5-6(a)のように仮定する。そして、(b)はこの濃度プロファイルを立体的に表現したものである。この図より溶質原子の物質収支を考えると、円柱上部の体積と、円錐台から円柱下部を取り除いた部分の体積が等しくなるはずである。この関係と(5-13)式より、

$$L_c = \frac{L_b \sqrt{f_{\text{DP}}}}{2\sqrt{\pi}} \left(\sqrt{\frac{12X_\beta - 3X_0 - 9X_\alpha}{X_0 - X_\alpha}} - 1 \right) \quad (5-24)$$

が導かれる。 X_α, X_β はそれぞれ α 相、 β 相の状態図上の平衡組成である。

エネルギー論を用いてラメラ組織の核生成を予測するには、粒界のエネルギーの不均一場を考慮する必要があると思われ、解析が大変複雑になるため、本計算においては、核生成の問題について以下に示すような単純化したモデルを用いた。計算における時効時間が、距離 L_c だけ溶質原子が拡散するのに要する時間が経過しており、かつ、ラメラ組織が形成されることにより系全体の自由エネルギーが少しでも減少するような場合に、系に存在する全粒界表面から速やかにラメラ組織が核生成し成長を始めると仮定した。

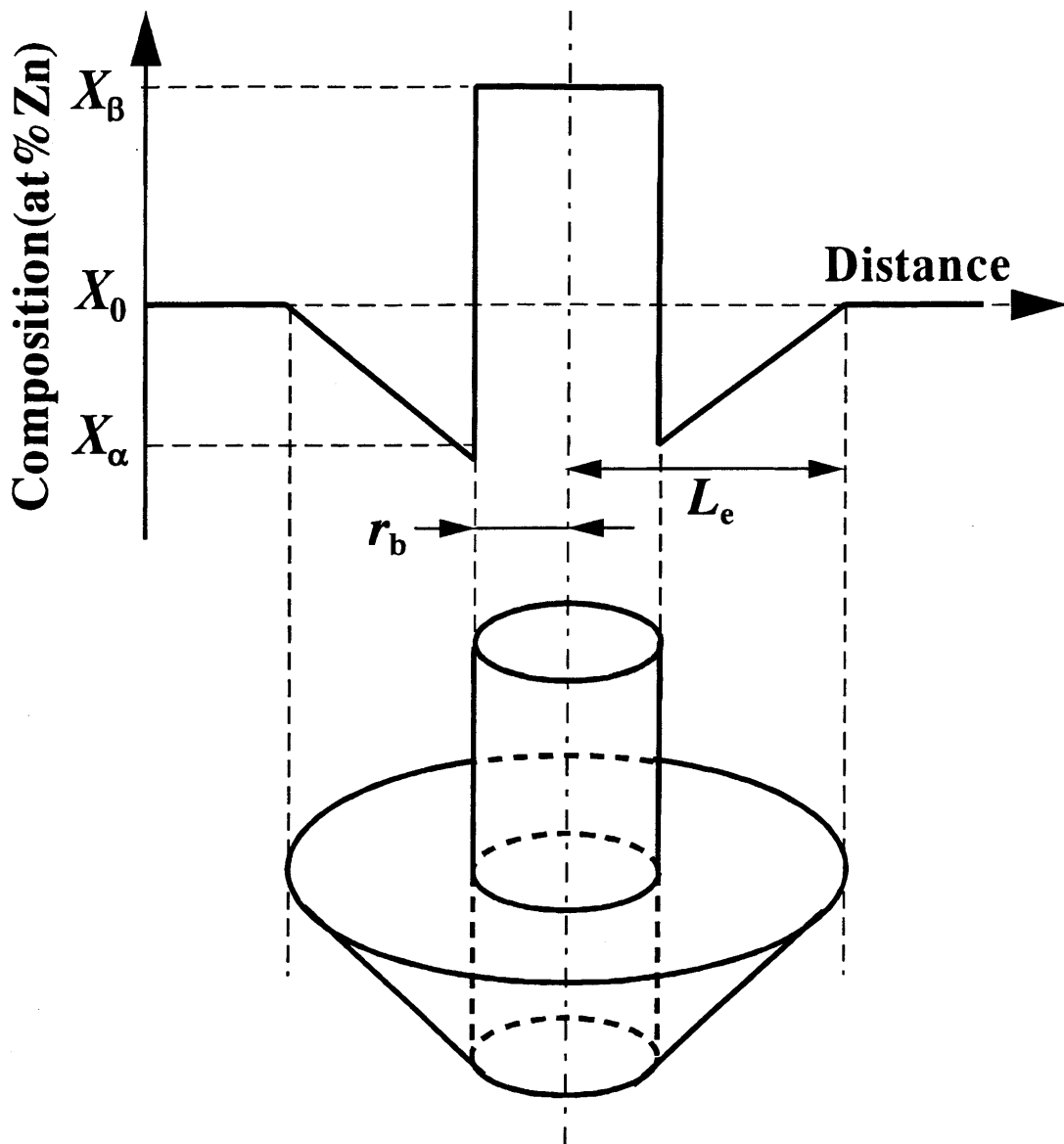


Fig.5-6 (a) is a schematic drawing of the composition profile in the unit of the lamellar structure. L_e is the effective diffusion distance. X_0 , X_α and X_β are alloy composition, equilibrium composition of α phase and β phase, respectively. (b) shows a three dimensional model of (a).

系全体に対するラメラ組織のphase fraction, f_p は、以下のようにして求めた。まず、結晶粒を実験で観察された平均結晶粒半径, r を半径とする球と見なした。Fig.5-7は、計算に用いた結晶粒モデルを図に表したもので、結晶粒の一部を切り裂いて、斜線部分のラメラ組織が粒の表面部分で核生成し中心部に向かって進行している様子が見えるようにしてある。この場合、ラメラ組織が核生成してから時間, t だけ経過した後の f_p は、Fig.5-7の球の体積に対する斜線部分の体積の割合に相当するので、次式のように表される。

$$f_p = \left(\int_{r-vt}^r 4\pi x^2 dx \right) / \left\{ (4/3)\pi r^3 \right\} \quad (5-25)$$

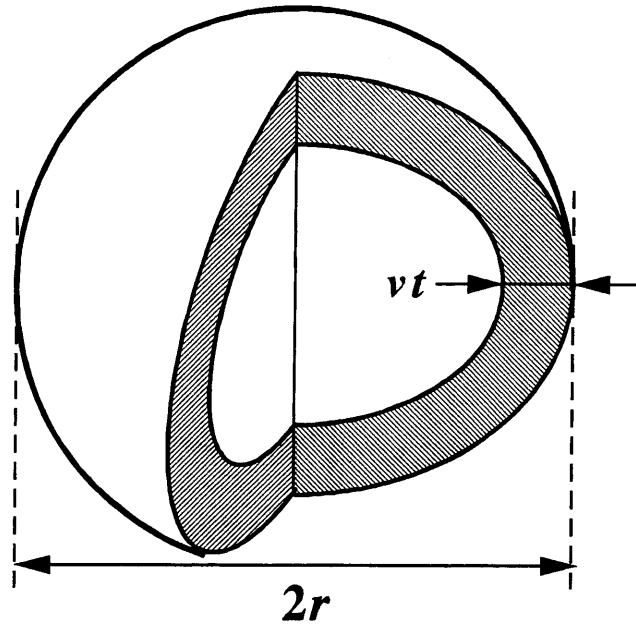


Fig.5-7 A schematic drawing of the spherical grain model.

これより、粒内において連続析出による相分解が生じ、同時に結晶粒界から不連続析出によるラメラ組織が形成された場合の系全体の組織自由エネルギー、 G_{system} は、次のように表される。

$$G_{\text{system}} = (1 - f_p)G_{\text{system}}^{\text{CP}} + f_p G_{\text{system}}^{\text{DP}} \quad (5-26)$$

今ここで、不連続析出組織のラメラ間隔、 L_0 が非常に短い場合は、(5-21)~(5-24)式より先進粒界の進む速度が速く、ラメラ組織のphase fractionは単位時間内に大きく増加する。しかし、ラメラ間隔が短いために、(5-7)および(5-14)式より界面積および界面エネルギーが大きくなり、ラメラ組織そのものが持つエネルギーは、ラメラ組織が形成される前の状態からそれほど減少しない。一方、ラメラ間隔が比較的大きいときは、ラメラ組織のphase fractionは短時間に大きく増加させることはできないが、組織そのものがもつエネルギーは大きく下げることができる。そこで、それぞれの単位時間内においてラメラ間隔、 L_0 を変

化させて(5-26)式を計算し、 G_{system} が最も減少するようなラメラ間隔を導き、(5-21)~(5-24)式よりパーライト組織の成長量を決定した。それは、拡散相変態においては、組織変化は、エネルギー最急降下パスを通して進行すると考えられるからである⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾。

これまでに述べた計算方法を以下にまとめる。組織変化を予測しようとする合金組成、時効温度を設定した後、(5-1)~(5-12)および(5-15)~(5-17)式より時効時間、 t_1 における粒内の連続析出組織を決定する。そのときの組織自由エネルギー、 $G_{\text{system}}^{\text{CP}}$ から不連続析出の駆動力、 ΔG を導き、(5-26)式より系全体の組織自由エネルギー、 G_{system} が単位時間あたり最も減少するようなラメラ間隔、 L_b を求め、(5-21)~(5-25)式に代入して、先進界面の移動速度、およびラメラ組織のphase fractionの変化量を求める。次に時効時間、 $t_2 > t_1$ においても同様に計算を行い、粒内の連続析出組織および粒界からの不連続析出組織の変化を予測する。

(6) 計算に用いたパラメータ

Al-Zn合金の化学的自由エネルギーは、既にChenとChangによって、fcc, hcp各結晶構造について、原子間相互作用パラメータに温度および組成依存性を考慮した広義の正則溶体近似に基づき G が計算されている⁽²⁸⁾。

○ α 相(fcc構造)

$$\begin{aligned} G_{\text{Al}}^{\text{fcc}} &= 0 \quad (\text{J/mol}) \\ G_{\text{Zn}}^{\text{fcc}} &= 2969.8 - 1.5699T \quad (\text{J/mol}) \\ \Omega_{\text{AlZn}}^{\text{fcc}} &= 6656 + 1.615T + (6793 - 4.982T)(1 - 2c) \\ &\quad + (-5352 + 7.261T)(1 - 2c)^2 \quad (\text{J/mol}) \end{aligned} \tag{5-27}$$

○ β 相(hcp構造)

$$\begin{aligned} G_{\text{Al}}^{\text{hcp}} &= 5481.0 - 1.8000T \quad (\text{J/mol}) \\ G_{\text{Zn}}^{\text{hcp}} &= 0 \quad (\text{J/mol}) \\ \Omega_{\text{AlZn}}^{\text{hcp}} &= 14620 \quad (\text{J/mol}) \end{aligned} \tag{5-28}$$

また、化学的自由エネルギー以外の、計算に用いたパラメータをTable 5-1にまとめた。この中で、弾性率、 C_{ij} の組成依存性および格子ミスマッチ、 η は、様々な組成において測定されたデータ⁽²⁹⁾⁻⁽³¹⁾を、最小2乗法により合金組成、 c の1次式に近似することにより求めた。 $(\alpha_1 + \alpha_2)$ 非整合2相分解組織の界面エネルギー密度、 $\gamma_{\text{S}(\alpha/\alpha)}$ は、純Alの結晶粒界の値⁽³²⁾で代用し

た。それは、いくつかの合金において、非整合界面と結晶粒界の界面エネルギーはほぼ等しいことが観察されているからである⁽³⁴⁾。体拡散の振動数項, $D_{0,v}$ および活性化エネルギー Q_v は、様々な温度で測定されたデータ⁽³³⁾をアレニウスプロットすることにより求めた。また、粒界が移動しているときの拡散は、静止しているときよりも著しく早いという報告⁽³⁵⁾⁻⁽³⁷⁾がある。よって、ラメラ組織のphase fractionが $f_p < 0.01$ のときは、粒界拡散係数をTable 5-1から求められる D_0 の値の1/20倍とした。 δ と Q はフィッティングパラメータである。

Table 5-1 Numerical values used for the calculation.

Parameter	Symbol	Value	Unit	Ref.
Elastic constants	C_{11}	$(1.07+0.224c)\times 10^{11}$	N/m ²	(29)(30)
	C_{12}	$(6.09+1.39c)\times 10^{10}$		
Lattice mismatch	η	2.12×10^{-2}	—	(31)
Atomic weights	M_{Al}	2.70×10^{-2}	kg/mol	(29)
	M_{Zn}	6.54×10^{-2}		
Densities	ρ_{Al}	2.70×10^3	kg/m ³	(29)
	ρ_{Zn}	7.13×10^3		
Interfacial energy densities	${}^c\gamma_{s(\alpha/\alpha)}$	$0.117-7.00\times 10^{-5}T$	J/m ²	(30)(32)
	${}^i\gamma_{s(\alpha/\alpha)}$	$0.411-1.20\times 10^{-4}T$		(32)
	${}^i\gamma_{s(\alpha/\beta)}$	$0.72-6.60\times 10^{-4}T$		(6)
Constant of the interface area in Eq.(5-8)	α	8.33×10^9	—	(21)(23)
Frequency factors of the diffusion	$D_{0,v}$	2.05×10^{-6}	m ² /s	(33)
	$D_{0,b}$	4.60×10^{-5}		(10)
Activation energies of the diffusion	Q_v	1.01×10^5	J/mol	(33)
	Q_b	5.80×10^4		(10)
Activation energy of the grain boundary migration	Q	7.50×10^3	J/mol	—
Width of the interface boundary	δ	5.00×10^{-10}	m	—
Mean radius of the grain	r	2.50×10^{-5}	m	(18)

5-3-2 計算結果および考察

Fig.5-8には、本計算により予測した3組成のTTT図を示す。Fig.5-4の実験結果と同様、実曲線はラメラ組織の等面積率曲線を表している。また、点曲線は粒内の連続析出変化を示しており、この曲線より短時間側では $(\alpha_1+\alpha_2)$ 整合2相分解組織が、長時間側では $(\alpha+\beta)$ 非整合2相分解組織が安定であった。

Fig.5-4の実験結果とFig.5-8の計算結果を比較する。Fig.5-8の $(\alpha_1+\alpha_2)$ 整合2相分解組織と $(\alpha+\beta)$ 非整合2相分解組織は、Fig.5-4のGPゾーンと β 相が析出した組織に対応する。そのため、計算の対象にしなかったR相の析出を除けば、粒内の連続析出変化について計算結果は実験結果とよく一致している。また不連続析出変化についても、個々の等面積率変化曲線の位置は多少ずれているものの、ラメラ組織が進行する時間帯を概ね再現することができた。ただし計算では、どの組成においても、高温になるほどラメラ組織の進行が著しく遅くなり、実験結果と大きく異なる結果となった。これは、実際には粒界移動の活性化エネルギー、 Q に温度依存性があるにもかかわらず、計算では、Table 5-1に示した定数を用いたことで過大評価しているためだと考える。

最近、分子動力学法や現象論的發展方程式を用いて、多種多様な組織形成過程を計算により予測する研究が盛んに行われており、多くの成果を得ている⁽³⁸⁾。しかし、Al-Zn合金のように、固相である母相の粒界からラメラ組織のような別の固相の不連続析出物が形成される場合は、これと並行して粒内において連続析出による組織変化が生じることが多い。このような複数の現象が並行して進行するような組織変化を速度論のみで解析することは、計算機の処理能力が著しく進歩した現代においても大変困難な作業である。それに対し組織自由エネルギー理論では、エネルギーという同一の尺度から組織変化を総合的に捉えているため、複数の現象が相互に作用しながら進行するような複雑な組織変化過程を、比較的容易に取り扱うことができる。よって、本研究で取り上げた粒界反応型析出を理論的に解析する場合は、エネルギー論と速度論の両者の特長を生かして組織変化を解析することが重要である。

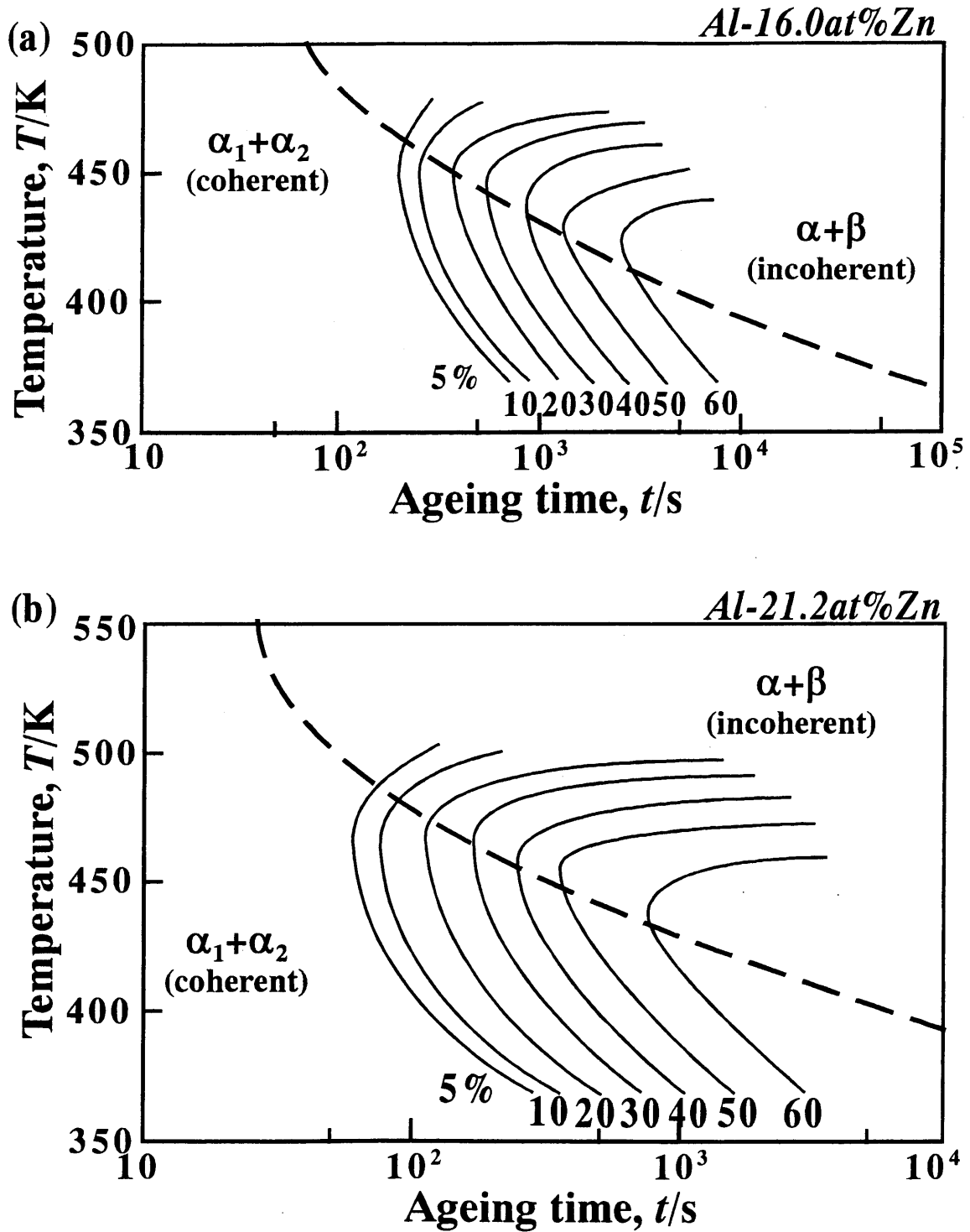


Fig.5-8 Calculated TTT diagrams of (a)Al-16.0at%Zn, (b)Al-21.2at%Zn and (c)Al-24.6at%Zn alloys. Solid curves show the changes of area fraction of lamellar structure. Dashed curves show the precipitation of β phase.

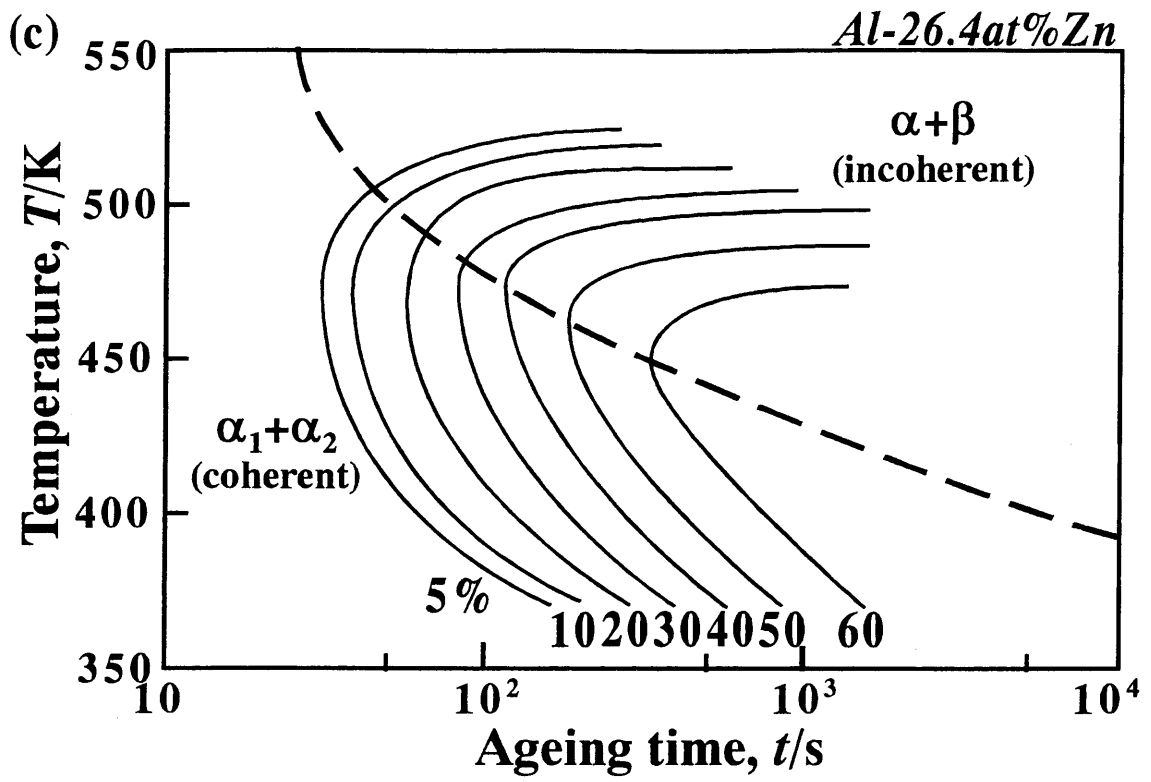


Fig.5-8 Continued from previous page.

5-4 結言

Al-16.0, 21.2, 26.4at%Zn合金を固体偏晶反応温度より低温で時効したときの、粒内の連続析出と粒界からの不連続析出を、組織自由エネルギー理論を用いて理論的に解析した。得られた結果は以下の通りである。

(1) 本計算では、不連続析出の駆動力に、粒内の連続析出組織の組織自由エネルギーと平衡状態でのエネルギーレベルの差を用いて、連続析出による不連続析出の駆動力の減少を考慮した。そして、連続・不連続析出各組織の組織自由エネルギーと、各組織の系全体に対する体積率で表される系全体の組織自由エネルギーが最も早く減少するような組織形成過程を、計算により導いた。これより、連続・不連続両析出現象を理論的に解析する方法を提案した。

(2) この方法を用いて連続・不連続両方の析出現象を示したTTT図を予測し、実験より求めたそれと比較した結果、粒内におけるGPゾーンからの β 相の析出、および粒界からラメラ組織が進行する組織変化を、概ね再現することができた。このことは、複数の異なる現象が並行して進行するような組織変化を理論的に解析する方法の一つとして、組織自由エネルギー理論が有用であることを示唆するものである。

参考文献

- (1) N. Furuki, M. Toyoda and S. Hori: *Acta Metall.*, **36**(1988), 523.
- (2) R. D. Garwood, A. L. Daveis and G. L. Richards: *J. Inst. Metals*, **88**(1959-1960), 375.
- (3) G. L. Richards and R. D. Garwood: *J. Inst. Metals*, **93**(1964-1965), 393.
- (4) M. Simerská and V. Syneced: *Acta Metall.*, **15**(1967), 223.
- (5) L. E. Larsson: *Acta Metall.*, **15**(1967), 354.
- (6) D. Cheetham and F. R. Sale: *Acta Metall.*, **22**(1974), 333.
- (7) K. N. Melton and J. W. Edington: *Acta Metall.*, **22**(1974), 1457.
- (8) M. Vijayalakshmi, V. Seetharaman and V. S. Raghunathan: *Acta Metall.*, **30**(1982), 1147.
- (9) C. P. Ju and R. A. Fournelle: *Acta Metall.*, **33**(1985), 71.
- (10) V. Suresh and S. P. Gupta: *Z. Metallkde.*, **77**(1986), 529.
- (11) C. F. Yang, G. Sarkar and R. A. Fournelle: *Acta Metall.*, **36**(1988), 1511.
- (12) S. Agarwal, M. J. Koczak and H. Herman: *Scripta Metall.*, **7**(1973), 401.
- (13) E. P. Butler, V. Ramaswamy and P. R. Swann: *Acta Metall.*, **21**(1973), 517.
- (14) T. R. Anantharaman, V. Ramaswamy and E. P. Butler: *J. Mater. Sci.*, **9**(1974), 240.
- (15) 曾我部卓三, 堀 茂徳: *日本金属学会誌*, **44**(1980), 1024.
- (16) 射場英紀, 佐治重興, 曾我部卓三, 堀 茂徳: *日本金属学会誌*, **51**(1987), 1125.
- (17) 三木雅道, 荻野喜清: *日本金属学会誌*, **52**(1988), 1228.
- (18) 小山敏幸, 川口博史, 宮崎 亨: *日本金属学会誌*, **54**(1990), 635.
- (19) J. L. Murray: *Bull. Alloy Phase diagrams*, **4**(1)(1983), 55.
- (20) R. O. Williams: *CALPHAD*, **8**(1984), 1-14.
- (21) 小山敏幸, 宮崎 亨: *日本金属学会誌*, **53**(1989), 643.
- (22) 小山敏幸, 宮崎 亨, 土井 稔: *日本金属学会誌*, **53**(1989), 651.
- (23) T. Miyazaki and T. Koyama: *Mater. Sci. & Eng.*, **A136**(1991), 151.
- (24) R. Becker: *Z. Metallkde.*, **29**(1937), 245.
- (25) J. Petermann and E. Hornbogen: *Z. Metallkde.*, **59**(1968), 814.
- (26) 小山敏幸, 宮崎 亨: *日本金属学会誌*, **56**(1992), 1266.
- (27) T. Miyazaki and T. Koyama: *Phil. Mag.*, **A68**(1993), 891.

- (28) S.-L. Chen and Y. A. Chang: CALPHAD, **17**(1993), 113.
- (29) 金属データブック改訂3版, 日本金属学会編, 丸善, (1993), pp. 31.
- (30) V. Gerold, W. Siebke and G. Tempus: Phys. Stat. Sol., **A104**(1987), 213.
- (31) S. Popovic, B. Grzeta, V. Ilakovac, R. Kroggel, G. Wendrock and H. Löffler: Phys. Stat. Sol., **A130**(1992), 273.
- (32) L. E. Murr: Acta Metall., **21**(1973), 791.
- (33) J. E. Hilliard, B. L. Averbach and M. Cohen: Acta Metall., **7**(1959), 86.
- (34) L. E. Murr: *Interfacial Phenomena in Metals and Alloys*, Addison-Wesley Pub. Co., Massachusetts, (1975), pp. 82.
- (35) M. Hillert and G. R. Purdy: Acta Metall., **26**(1978), 333.
- (36) K. Smidoda, W. Gottschalk and H. Gleiter: Acta Metall., **26**(1978), 1833.
- (37) L. Chongmo and M. Hillert: Acta Metall., **29**(1981), 1949.
- (38) T. Miyazaki: Materia Japan, **36**(1997), 854.

第6章 Ti-Cr合金の 時効析出過程への応用

6-1 緒言

Tiは比強度(強度/比重)に優れた金属であり、密度が 4.51g/cm^3 でFeの約半分しかないにもかかわらず、引っ張り強度は 300MPa 以上と低炭素鋼の強さに匹敵する。また、多くの環境でステンレス鋼をしのぐ優れた耐食性も示す。そのため、以前より航空機用構造材や海洋構造物として注目されており、その需要は年々増大している。

純TiにCr, Mo, W等を添加すると、 αTi (hcp構造)と βTi (bcc構造)の変態点が濃度の増加に伴い低温側に移動し、 β 相領域が拡大するため、高温から急冷することによって、 β 相を過飽和固溶体として強制的に室温に持ちきたすことが可能である。そして、熱処理によって β 相中に α 相粒子を細かく析出・分散させれば、析出硬化により合金鋼をしのぐ強度を得ることができる。また、加工性が優れている特徴もあるため、熱処理による組織制御で性質の著しい改善が期待できる β 型Ti合金は、近年、特に注目を集めている⁽¹⁾⁻⁽³⁾。

本研究では、典型的な β 型Ti合金であるTi-Cr合金を取り上げ、時効に伴う相分解挙動を追求する。Fig.6-1は本合金の平衡状態図⁽⁴⁾で、図中の太い点曲線は非平衡 β 相の化学的バイノーダル線を示している。本合金では、 α 相⁽⁵⁾⁻⁽⁷⁾や ω 相⁽⁸⁾⁽⁹⁾についての研究は多くなされているものの、このバイノーダル線に関する相分解挙動の系統的な研究はあまり行われていない。また、この合金は格子ミスマッチが12%以上と大きく、弾性拘束が相分解挙動に影響を及ぼすことがおおいに考えられる。そこで、この化学的バイノーダル線の内側で起こる相分解挙動に着目し、Ti-20~40at%Cr合金の共析点付近における時効に伴う相分解挙動を実験的に追求するとともに、組織自由エネルギー理論を用いて理論的な解析も試みる。

6-2 実験的解析

6-2-1 実験方法

Ti-20, 30, 35, 40at%Cr合金をAr雰囲気のアーク炉にて溶製し、得られたボタン状試料を

厚さ1mm程度に切り出して板状試料とした。これらの試料を真空封入し、Fig.6-1の状態図上に○で示した β 単相領域で溶体化処理をした後、氷水中に焼き入れた。その後、再び真空封入し、●で示した723K~1023Kの温度域で種々の時間等温時効を行った。そして、時効温度ごとに積算時効させた同一の試料を、ビッカース硬度計(島津製作所, 微小硬度計M型)を用いて時効に伴う硬度変化を測定した。荷重条件は500g, 30sとし、1つの試料につきランダムに7点の測定を行い、最大値と最小値を除いた5点の測定値の平均値を硬度とした。また、透過型電子顕微鏡(TEM)(JEOL社, JEM-2000FXまたはJEM-2000EXII, 加速電圧160または200kV)を用いて内部組織を観察した。組成分析には、エネルギー分散型X線分光器(Tracer Nothem社, TN-5500)を用いた。TEM観察用の薄膜試料は、過塩素酸メタノール液($\text{HClO}_4:\text{CH}_3\text{OH}=1:10$)を使用した電解研磨(電圧10~30V, 液温約213~233K)により作成した。

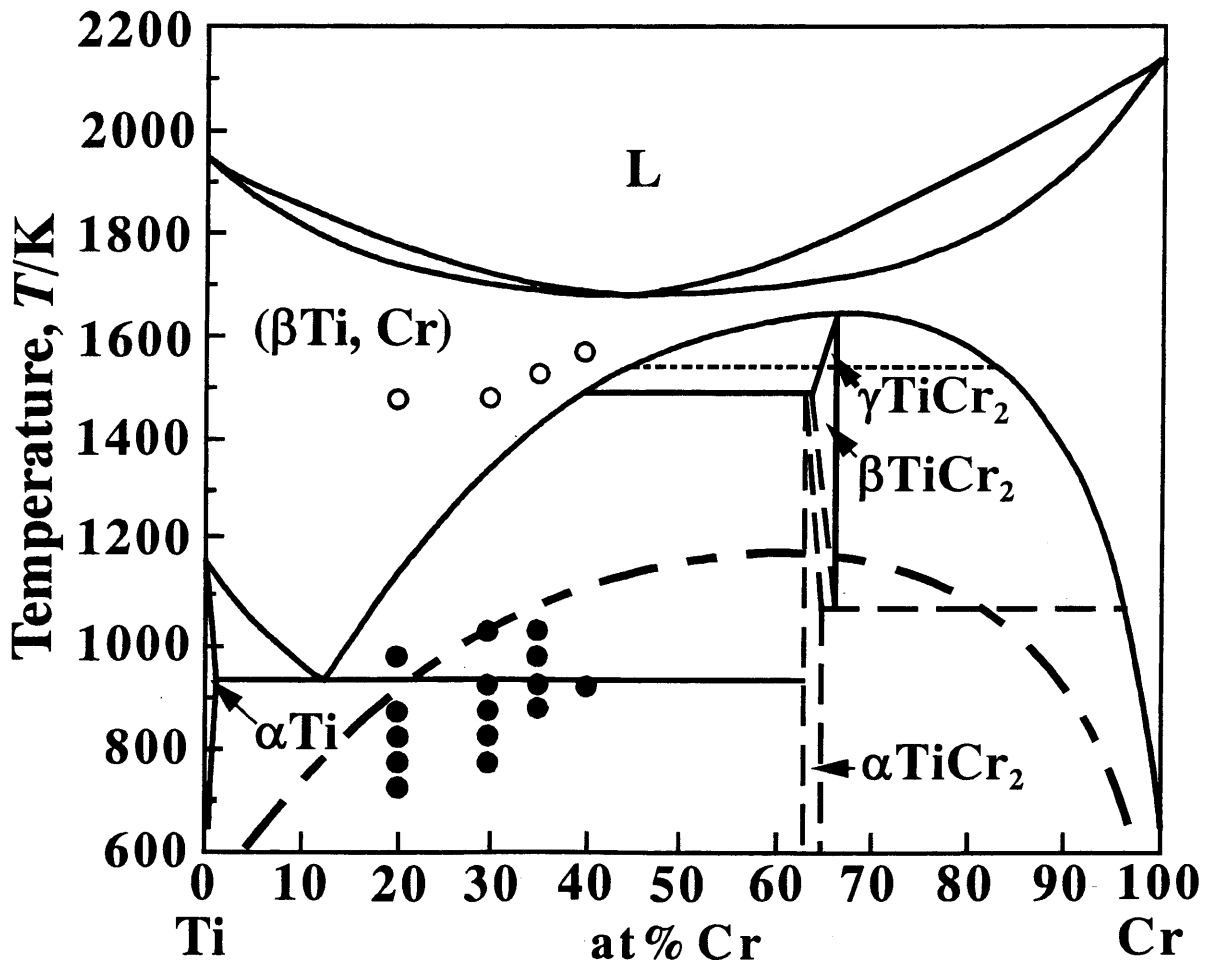


Fig.6-1 The equilibrium phase diagram of Ti-Cr binary alloy⁽⁴⁾. The dashed curve shows the chemical binodal line of β phase. The solid solution treatment and the isothermal aging was performed in the compositions and the temperatures as shown at the open and solid circles, respectively.

6-2-2 実験結果

(1) 内部組織変化

Fig.6-2(a)はTi-30at%Cr合金の焼き入れ後、(b), (c)は773Kで時効した試料のTEM写真である。焼き入れ組織(a)では若干の濃度揺らぎが観察されたが、その濃度コントラストは明瞭なものではなく、相分解までには至っていないと思われる。時効の進行に伴い、(b)のように[100]方向に伸びた板状あるいは棒状の析出物が、結晶粒内に均一に歪コントラストを伴って形成し、成長しているのが観察された。これらの試料からは、特にbcc構造以外の結晶構造を示す電子線回折パターンが観察されないことから、この析出物は、核形成-成長型分解により形成された母相と同じ β 相のゾーンであると考えられる。さらに時効後期になると、粒内における β 相ゾーンの均一析出と同時に、(c)に示すような複雑なコントラストを伴った析出物が観察された。X線回折およびEDS組成分析の結果、(c)の写真中の丸印部分において、 α Ti相と TiCr_2 (ラーベス)相の平衡相が形成されていた。これは、本合金の他の組成におけるこれまでの研究⁽¹⁰⁾⁻⁽¹³⁾から、粒界等で共析反応により析出した平衡相が、パーライト変態のような2相層状組織を形成して、粒内に向かって進行している組織と考えられる。

Fig.6-3は、Ti-20at%Cr合金を773Kで時効したときの内部組織変化である。(a)の写真中央に粒界があり、そこから両側の β 母相に向かって析出物が形成されている。そして、時効に伴い(b)のように試料全面を覆っていくのが観察された。EDS組成分析の結果、写真中の白と黒の部分で、それぞれ α Ti相と TiCr_2 相形成されていた。これらの試料において、Fig.6-2(b)のような均一析出物は全く観察されなかったことから、 β 単相から直接、平衡相に相分離したと考えられる。

Fig.6-4は、Ti-30at%Cr合金を共析点温度よりも高温の1023Kで時効したときの内部組織である。X線回折およびEDS組成分析の結果、この組織は平衡相の β Tiと TiCr_2 相に相分離していることが分かった。特にこの2相が周期性もなく、かなり入れ乱れて観察されることから、この時効温度では、時効初期より粒界等からの不連続析出により相分離したと考えられる。

以上、本実験で観察された相分解過程は、以下の3種類である。

- ① β 単相 $\rightarrow \beta_1 + \beta_2$ (均一析出) $\rightarrow \alpha\text{Ti} + \text{TiCr}_2$ (共析変態)
- ② β 単相 $\rightarrow \alpha\text{Ti} + \text{TiCr}_2$ (共析変態)
- ③ β 単相 $\rightarrow \beta\text{Ti} + \text{TiCr}_2$ (不連続析出)

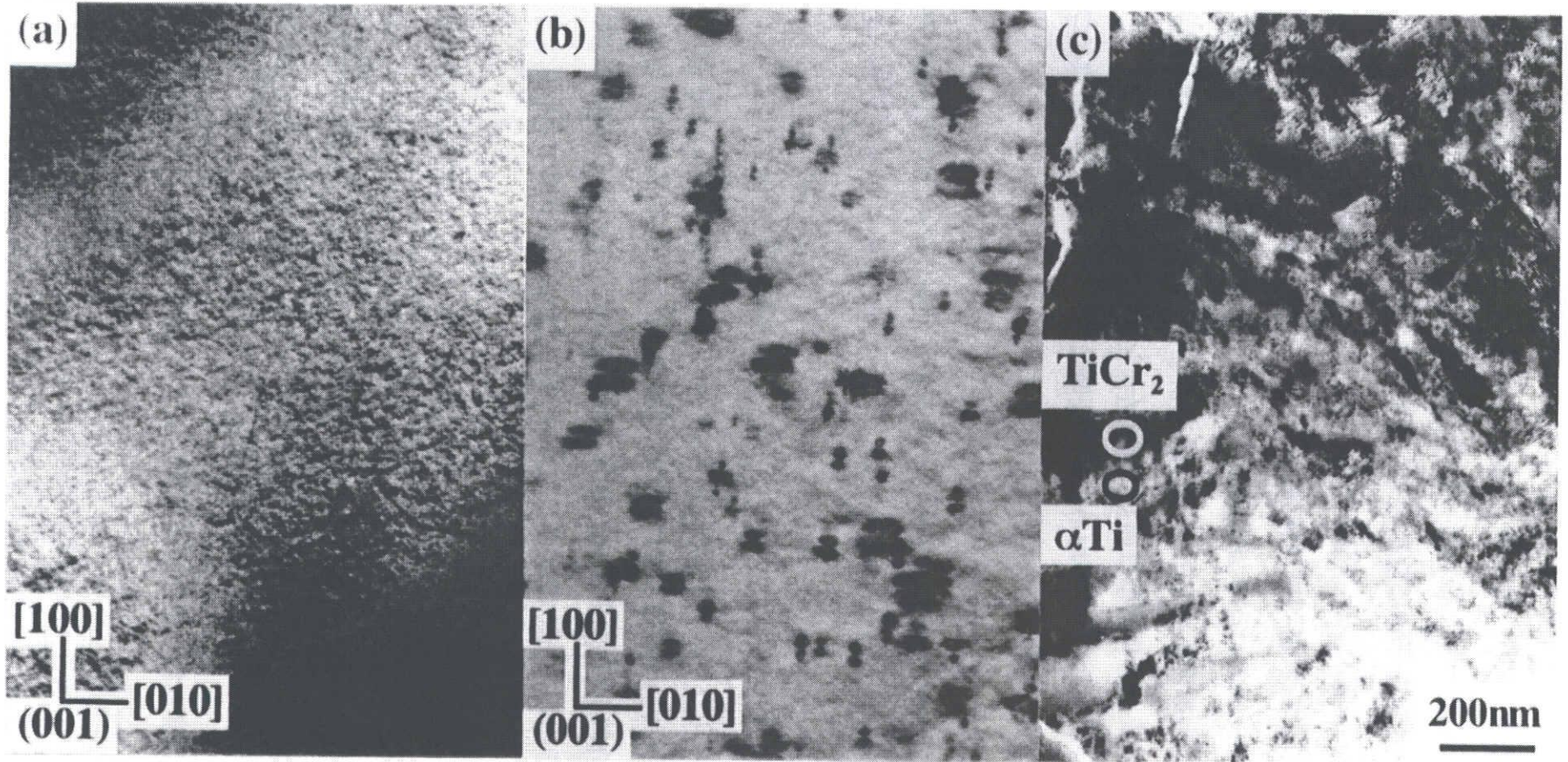


Fig.6-2 TEM images of Ti-30at%Cr alloy (a)as-quenched, aged at 773K for (b)14.4ks and (c)864.0ks.

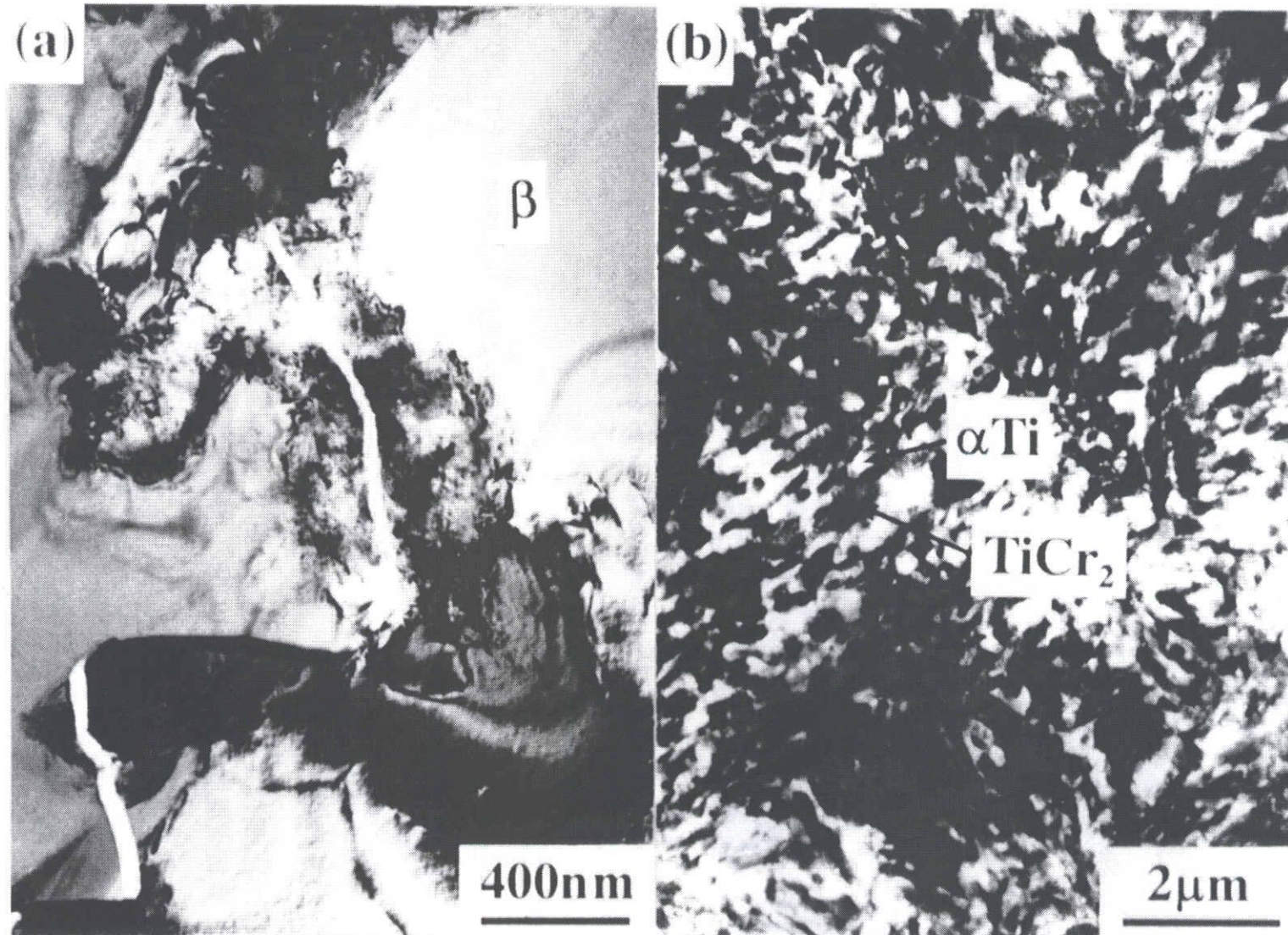


Fig.6-3 TEM images of Ti-20at%Cr alloy aged at 773K for (a) 432.0ks, (b) 1.728Ms.

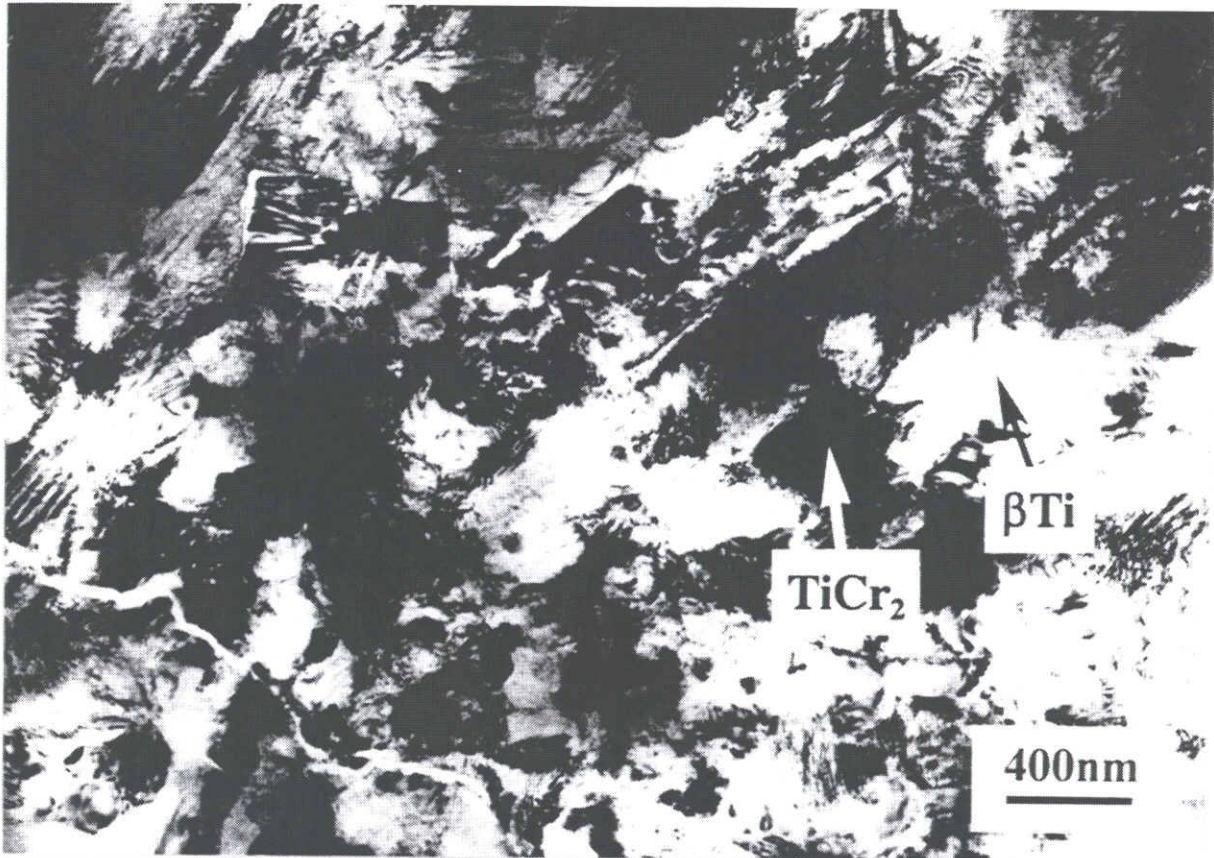


Fig.6-4 TEM image of Ti-30at%Cr alloy aged at 1023K for 3.6ks.

(2) 硬度測定結果

Fig.6-5に、Ti-35at%Cr合金を共析点温度より低温の773Kと873K、およびそれよりも高温の1023Kで時効したときの時効に伴う硬度変化を示す。まず、共析点温度より低温においては、773Kの場合は10⁶s、873Kの場合は10⁴s以降、急激に硬度が上昇している。これは、TEM観察結果から金属間化合物であるTiCr₂相の析出によるものと考えられる。また、時効直後から均一微細な析出物が観察されているが、このときには著しい硬度変化は現れていない。次に、共析点温度より高温の1023Kで時効した場合は、最初の測定点において溶体化試料の硬度よりも大きく上昇していたが、その後の時効に伴い硬度が低下している。この原因としては、時効の開始からごく短時間の間にTiCr₂相が析出したことにより硬度が上昇したが、その後、時効に伴う組織の粗大化のために硬度が低下したと予想できる。

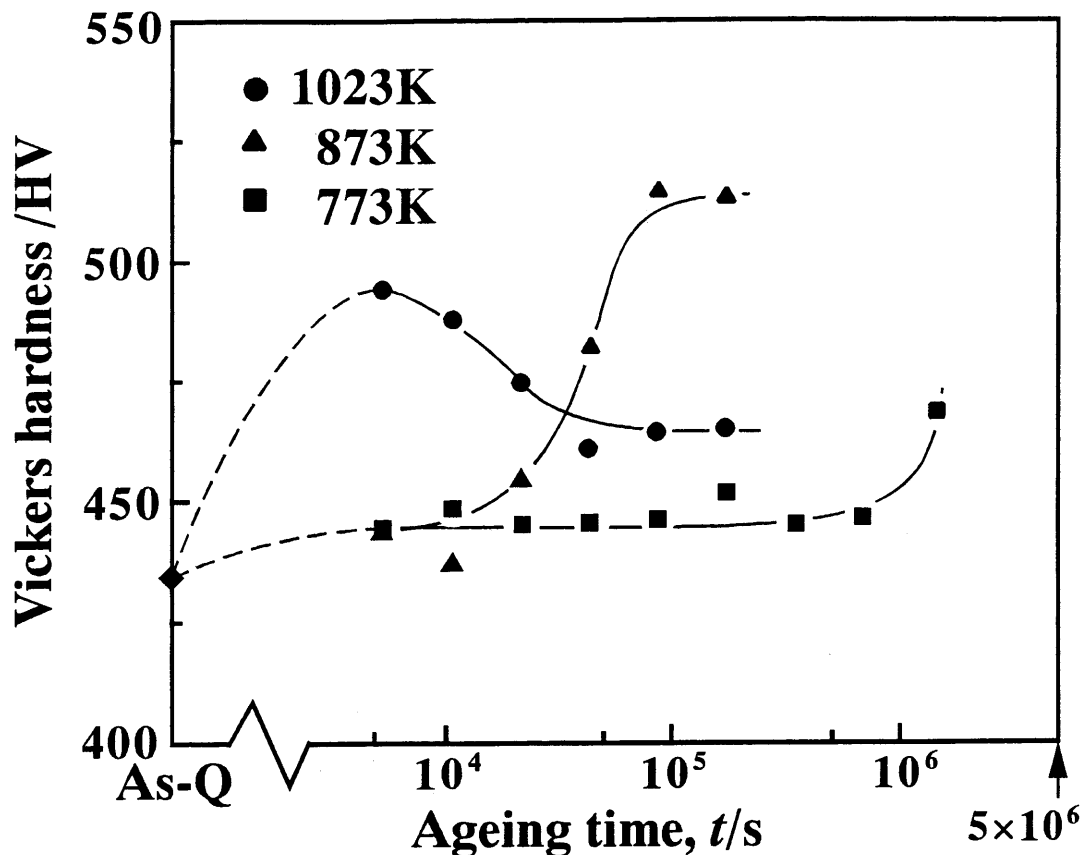


Fig.6-5 Changes in Vickers hardness with ageing for various temperatures in Ti-35at%Cr.

(3) TTT 図の決定

前項のTEM写真に示した試料以外の組成・温度における内部組織変化についても同様に観察を行い、その結果を恒温変態曲線図(TTT図)にまとめた。Fig.6-6に、Ti-20および30at%Cr合金のTTT図を示す。各TTT図中の水平線は共析点温度に対応している。また、図中の○印はβ単相、△印はβ相ゾーンの均一析出、▲印では(αTi+TiCr₂)の共析反応組織にほぼ覆われており、■印は(βTi+TiCr₂)の不連続析出組織が観察された点を表している。これより、どちらの組成においても共析点温度より高温では、過飽和β相が不連続析出によりただちに(βTi+TiCr₂)平衡2相分解組織に移行する。また、共析点温度より低温では、β単相より平衡相であるαTiとTiCr₂相が析出するが、さらに低温域では、平衡相の析出に先立ってβ相ゾーンの均一析出が生じることが分かる。

これらの観察結果より、β相ゾーンの均一析出の開始を示す恒温変態曲線を図中の点曲線のように、(αTi+TiCr₂)の共析反応がほぼ完了したことを示すそれを実曲線のように引く

ことができる。これより、Ti-30at%Cr合金では、共析点温度より低温のほとんどの温度域において、 β 相ゾーンの均一析出が生じているが、Ti-20at%Cr合金では、均一析出する領域が低温側に押し下げられているのが明らかである。また、Cr濃度が低下するに従い、平衡相への共析反応が著しく遅くなった。

(4) 整合相分解領域の決定

次に、Ti-20~40at%Cr合金において観察された相分解過程を平衡状態図⁽⁴⁾上にプロットすると、Fig.6-7のようになる。共析点温度より高温の■印では、不連続析出により β TiとTiCr₂相の2相に相分離した点、それよりも低温の▲印では、 β 単相より直接、 α TiとTiCr₂相の平衡相に相分離した点、さらに低温域の△印では、核形成-成長型分解により β 相ゾーンが整合性を保ちながら均一析出した点を示している。なお、図中の一点鎖線は、非平衡 β 相の化学的バイノーダル線を示している。

△印では、Fig.6-2(b)に示すように、粒内に均一に形成された析出物に明瞭な歪コントラストが伴うことから、母相との整合性が保たれていると思われる。それに対し▲印では、このような均一な析出物は全く観察されなかった。これは、▲の点では、 β 相の相分解のための駆動力よりも相分解に伴って生じる弾性歪エネルギーの方が大きいため、miscibility gapの中にありながら均一に2相分解することができず、Fig.6-3に示すようにエネルギー的に不安定な転位または粒界から直接、平衡相の α TiとTiCr₂相が析出したと推測される。よって、本合金系の整合バイノーダル線は△印と▲印の間にあると考え、Fig.6-8の太実線のよう決定した。これより、実験より求めた整合バイノーダル線は、実験を行った組成範囲において、弾性拘束により化学的バイノーダル線よりも100~200K程、低温側に押し下げられていることが明らかになった。

なお、Mebedらは、Fig.6-7中の○印の点にて、 β 相のスピンノーダル分解組織を観察している⁽⁴⁾。よって、図中の△印と○印の間に、本合金系の整合スピンノーダル線が存在すると推測される。

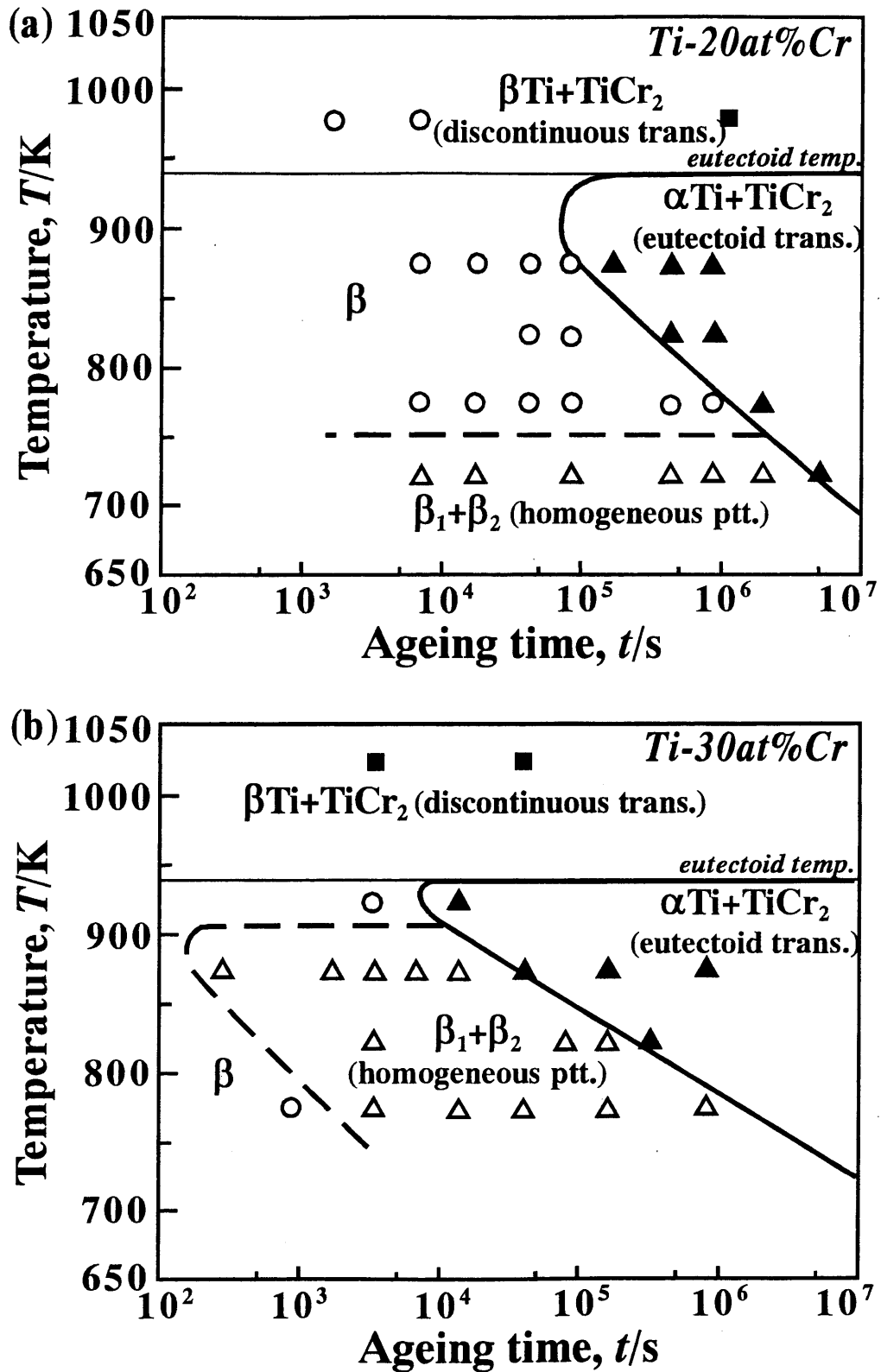


Fig.6-6 Experimental TTT diagrams of (a)Ti-20at%Cr and (b)Ti-30at%Cr alloys. The each horizontal line corresponds to the eutectoid temperature. The β single phase at open circles, the $(\beta_1+\beta_2)$ homogeneous precipitation at open triangles, the $(\alpha\text{Ti}+\text{TiCr}_2)$ eutectoid transformation at solid triangles and the $(\beta\text{Ti}+\text{TiCr}_2)$ discontinuous precipitation at squares were observed, respectively. The dashed curves and the solid curves show the start of the homogeneous precipitation and the finish of the eutectoid transformation.

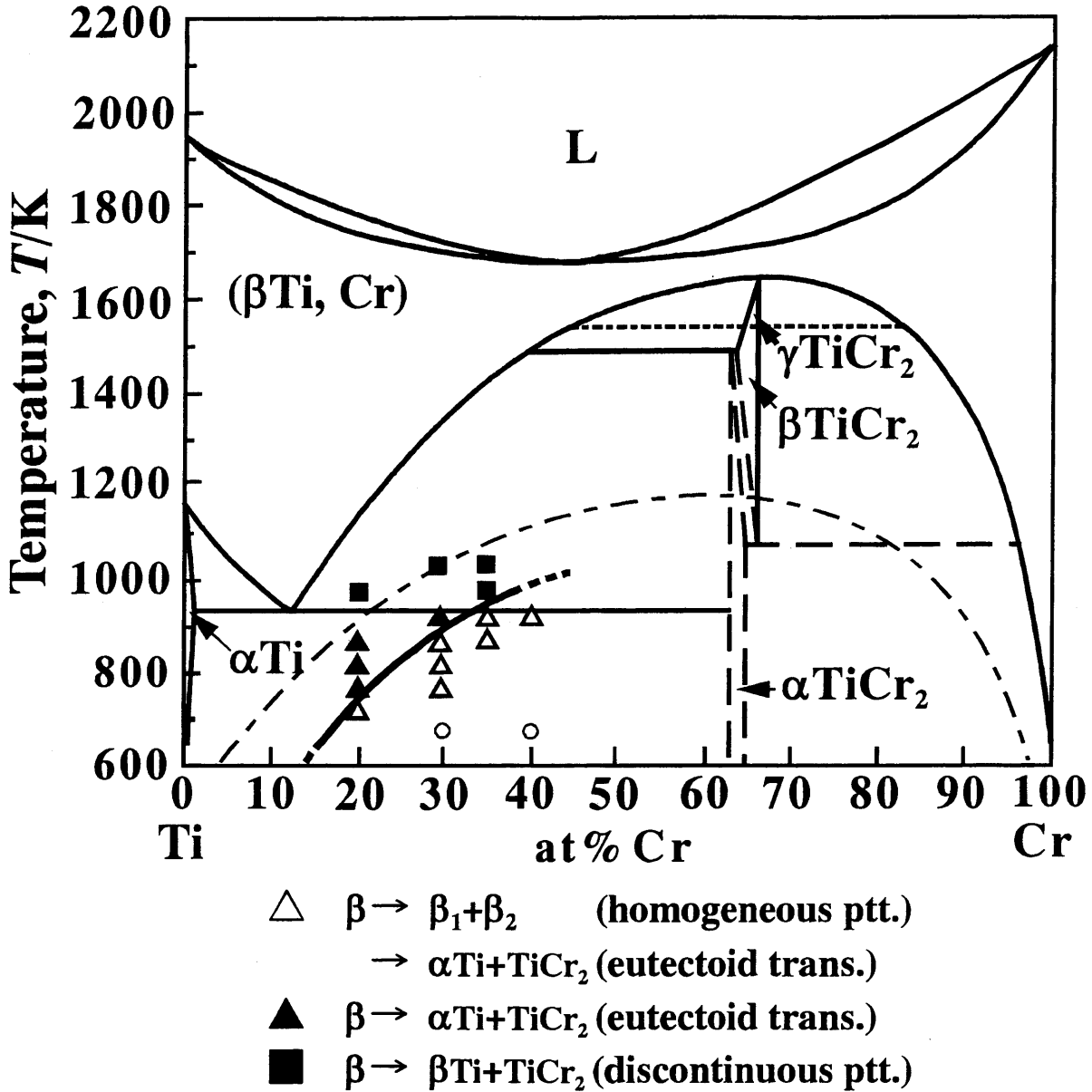


Fig.6-7 The Ti-Cr binary phase diagram showing the sequences of microstructural development with the various marks. The bold solid curve shows the experimental coherent binodal line, respectively. Spinodal decomposition was observed at the circles by A. M. Mebed⁽¹⁴⁾.

6-3 組織自由エネルギー理論に基づく解析

本項では、組織自由エネルギー理論を用いて、前項の実験結果で観察されたβ相ゾーンの均一析出組織、および(αTi+TiCr₂)共析変態組織の形成過程を理論的に解析する。

6-3-1 計算方法

(1) 化学的自由エネルギーの評価

A と B の元素から成る 2 元系固溶体 1mol 当たりの化学的自由エネルギー、 G は、正則溶体近似を用いて次式で表される。

$$G(c, T) = G_A(1-c) + G_B c + \Omega_{AB} c(1-c) + RT \{c \ln c + (1-c) \ln(1-c)\} \quad (6-1)$$

G_i は純粋 i 成分 1mol 当たりの化学的自由エネルギー、 c は成分 B の濃度、 T は絶対温度、 Ω_{AB} は AB 最近接原子間の相互作用パラメータ、 R は気体定数である。

そして、組成、 c_1 と c_2 に相分離したときの組織 1mol 当たりの化学的自由エネルギー、 G_0 は、析出物の体積分率、 f を用いて次式で与えられる。

$$\begin{aligned} G_0 &= G(c_1, T)(1-f) + G(c_2, T)f \\ f &= (c_0 - c_1)/(c_2 - c_1) \end{aligned} \quad (6-2)$$

(2) 弾性歪エネルギーの評価

本実験で観察された板状β相ゾーンが、整合歪を伴って母相中に形成された瞬間の状態を、Fig.6-8のようになっていると仮定する。この図は、微小な板状ゾーンを板の厚さ方向に対し垂直な方向から見た模式図である。白と黒の丸はそれぞれ母相とゾーンを構成する原子を表し、丸の上に書かれた線は原子が規則的に並んだ原子面を形成していることを示している。そして、格子定数、 a_m の母相中に格子定数、 a_p の板状ゾーンが、1原子層の厚さで形成されている様子を表している。この図では便宜上、母相は白の丸のみ、ゾーンは黒の丸のみで表しているが、実際はそれぞれ、 c_1 、 c_2 の組成をもっているものとする。また、この板状ゾーンを板の厚さ方向から見た場合は、半径、 r の円板状をしているものとする。このようなゾーンが形成されたときに母相との間に生じる弾性歪エネルギーは、板状析出物の円周部分が extra half plane に相当する転位ループのもつ弾性歪エネルギーで近似できる⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾。半径、 r の転位ループ 1 個当たりの弾性歪エネルギー、 E_{loop} は、Schoech と Tiller により

$$E_{\text{loop}} = \frac{1}{2} \frac{B}{(1-\nu)} b^2 r \ln\left(\frac{r}{b}\right) \quad (6-3)$$

と与えられている⁽¹⁷⁾。 B 、 ν 、 b は、それぞれ剛性率、ポアソン比、バーガースベクトルを示す。ただしこの式では、転位芯の半径は $2b$ 、かつ転位芯の歪エネルギーは無視している。

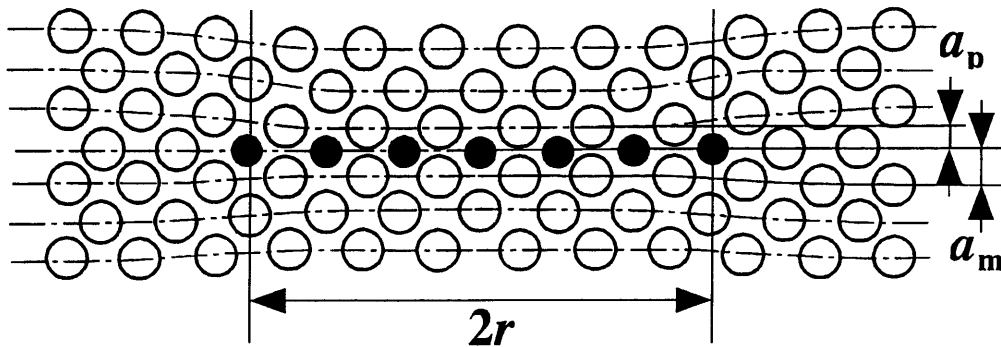


Fig.6-8 A schematic drawing showing the atomic model of the microstructure of β zone.

Fig.6-8より、この板状ゾーンの円周部分においてバーガース回路を描くと、この場合のバーガースベクトル、 b は、母相と析出相の格子定数の差、 $(a_m - a_p)$ に相当することが分かる。また、このゾーン1個の体積、 V は、 $\pi^2 a_p$ であるので、無限遠母相内に存在する1個のゾーンの、単位体積当たりの弾性歪エネルギー、 E_{incl} は、

$$E_{\text{incl}} = E_{\text{loop}} / V = \frac{1}{2\pi} \frac{B}{(1-\nu)} \frac{(a_m - a_p)^2}{a_p r} \ln\left(\frac{r}{|a_m - a_p|}\right) \quad (6-4)$$

で表される。ここで、格子定数、 a を組成、 c の関数として表せば、 a_m は $a(c_1)$ 、 a_p は $a(c_2)$ となる。また、 B と ν は、等方弾性論⁽¹⁸⁾より、以下の式で弾性定数、 C_{11} 、 C_{12} と対応づけられる。

$$B = (C_{11} - C_{12})/2 \quad \nu = C_{12}/(C_{11} + C_{12}) \quad (6-5)$$

ゾーンの半径, r は次のようにして求めた。平均析出粒子間距離が L_v で、かつゾーンの配置が等方的である時、この組織では、半径, L_v の球の中に平均2個のゾーンが存在することになる。そこで、この球の体積と2個のゾーンの体積よりゾーンの体積分率, f が定義でき、次式より、 r を f と L_v の関数として表すことができる。

$$f = \frac{2\pi r^2 a_p}{(4/3)\pi L_v^3} \quad (6-6)$$

$$\therefore r = \sqrt{2fL_v^3 / (3a_p)}$$

そして、同一形状のこのゾーンが、体積分率, f で母相内に均一に多数形成されている組織の1mol当たりの弾性歪エネルギー, E_{str} は、森と村により、

$$E_{str} = f(1-f)E_{incl}V_m \quad (6-7)$$

と表される⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾。 V_m は合金の平均組成, c_0 に比例すると仮定することにより、次式で表される⁽²¹⁾⁻⁽²³⁾。

$$V_m = (M_A / \rho_A)(1-c_0) + (M_B / \rho_B)c_0 \quad (6-8)$$

M_i, ρ_i は i 原子の原子量および密度である。

(3-1) β 相ゾーンの界面エネルギーの評価

β 相ゾーンが粒内に均一に形成された組織 1mol 当たりの界面エネルギー, E_{surf} は次式のように与えられる⁽²¹⁾⁻⁽²³⁾。

$$E_{surf} = A\gamma_s V_m \quad (6-9)$$

A は組織単位体積当たりの析出相と母相間の界面積で、粒内での連続析出組織の場合、宮崎・小山らにより、析出相の体積分率, f_{DP} と平均析出粒子間距離, L_v の関数として、次のように表されることが導かれている⁽²¹⁾⁽²³⁾。

$$A_{DP} = \alpha f_{DP}(1-f_{DP})/L_v \quad (6-10)$$

α は析出相サイズ分布、形状、母相内における空間的な配置に依存する値で、宮崎・小山らにより、球状析出物が存在する組織やまだら構造、変調構造組織等、様々な組織における

α の値を導出している⁽²¹⁾⁽²³⁾。

γ_s は界面エネルギー密度で、界面が整合である場合は、界面を構成する2相の濃度差の2乗に比例し⁽²⁴⁾、次の式で与えられる。

$$\gamma_s = {}^c\gamma_s (c_2 - c_1)^2 \quad (6-11)$$

また、 L_v は均一析出組織の有効拡散距離に相当し、体拡散係数、 D_v を用いて以下の式より時間、 t と対応づけることができる。

$$t = L_v^2 / D_v \quad (6-12)$$

D_v には、以下のアレニウス式を用いて温度依存性を考慮する。

$$D_v = D_{0,v} \exp\{-Q_v / (RT)\} \quad (6-13)$$

$D_{0,v}$ は体拡散係数の振動数項、 Q_v は活性化エネルギーである。

(3-2) 共析変態組織の界面エネルギーの評価

これまでの研究から、 $(\alpha\text{Ti}+\text{TiCr}_2)$ 共析変態組織は、パーライト組織のような2相層状組織であることが明らかになっている⁽¹⁰⁾⁻⁽¹³⁾。そこで本計算では、共析変態組織を、第5章5-3-1項(3-2)の Fig.5-5 のような円柱状ラメラ組織を形成して、粒界から粒内に向かって成長していると仮定した。

よって、この組織の単位体積当たりの界面積、 A_{DP} は、共析変態組織の体積分率、 f_{DP} 、ラメラ間隔、 L_b を用いて、次式で表される。

$$A_{\text{DP}} = 2\sqrt{\pi f_{\text{DP}}} / L_b \quad (6-14)$$

また、共析変態の過程で弾性歪エネルギーは一切生じておらず、その界面は完全非整合であると仮定した。そこで、界面エネルギー密度、 γ_s は組成に依存せず定数であるとした。

$$\gamma_s = {}^i\gamma_s \quad (6-15)$$

これより、共析変態組織の界面エネルギー、 $E_{\text{surf}}^{\text{DP}}$ は、以下のように表される。

$$E_{\text{surf}}^{\text{DP}} = A_{\text{DP}} {}^i\gamma_s V_m \quad (6-16)$$

(4) β相ゾーンの均一析出組織の解析法

β相ゾーンの組織自由エネルギー, $G_{\text{system}}^{\text{CP}}$ を、化学的自由エネルギー, G_0 と弾性歪エネルギー, E_{str} および界面エネルギー, E_{surf} の和として表す。(6-1)~(6-13)式より、 $G_{\text{system}}^{\text{CP}}$ は合金組成, c_0 、分離した2相の組成, c_1, c_2 、温度, T 、界面エネルギー密度, γ_s 、および時間, t の関数として表現される。

$$\begin{aligned} G_{\text{system}}^{\text{CP}}(c_0, c_1, c_2, \gamma_s, T, t) \\ &= G_0(c_0, c_1, c_2, T) + E_{\text{str}}(c_0, c_1, c_2, t) + E_{\text{surf}}(c_0, c_1, c_2, \gamma_s, t) \\ &= G_0^{\beta_1 + \beta_2} + E_{\text{str}} + A^c \gamma_s V_m \end{aligned} \quad (6-17)$$

いま、合金系、時効温度、時効時間を与えれば c_0, γ_s, T, t は定まり、 $G_{\text{system}}^{\text{CP}}$ は c_1, c_2 のみの関数となる。この2相の組成, c_1 および c_2 を独立に変化させて $G_{\text{system}}^{\text{CP}}$ を数値計算し、そのうちの最低エネルギーが求めるβ相ゾーンの組織自由エネルギーの値である。そして、この $G_{\text{system}}^{\text{CP}}$ とβ固溶体のエネルギー値を比較する計算を、平均組成、温度、時間を変えて行い、前者の値が低くなる点をプロットすることでβ相ゾーンの形成過程を計算した。

(5) 共析変態組織の解析法

本実験で観察された共析変態組織は、状態図上の平衡組成に相分離した($\alpha\text{Ti} + \text{TiCr}_2$)円柱状ラメラ組織が、先進粒界での溶質原子の拡散によって、結晶粒界から粒内に向かって成長していると想定した。よって、共析変態組織の理論的解析は、第4章 4-3-1 項(3)のパラライト変態の解析法に基づき、以下のように行った。

共析変態組織の組織自由エネルギー, $G_{\text{system}}^{\text{DP}}$ は、化学的自由エネルギー, G_0 と界面エネルギー, E_{surf} の和として表され、(6-1), (6-2)式および(6-14)~(6-16)式より、次式のようになる。

$$G_{\text{system}}^{\text{DP}} = G_0^{\alpha\text{Ti-TiCr}_2} + A_{\text{DP}}^i \gamma_s V_m \quad (6-18)$$

まず、組織変化を予測しようとする合金組成、温度、時間を設定した後、(6-1)~(6-13)および(6-17)式より、変態時間, t_1 における、粒内の均一析出組織の組織自由エネルギー, $G_{\text{system}}^{\text{CP}}$ を算出する。これより、ラメラ組織の駆動力, ΔG 、および $\Delta G = E_{\text{surf}}^{\text{DP}}$ の関係より最小ラメラ間隔, L_m^{min} を導く。そして、単位時間におけるパラライト組織の phase fraction 変化, df_p/dt 、系全体の組織自由エネルギー変化, ΔG_{system} が次式にて求められる。

$$df_p / dt = (L_b^{\min} / L_b)^2$$

$$\Delta G_{\text{system}} = \{1 - (df_p / dt)\} G_{\text{system}}^{\gamma} + (df_p / dt) G_{\text{system}}^{\beta} \quad (6-19)$$

(6-19)式中の L_b を変化させて、系全体の組織自由エネルギーが単位時間あたり最も減少するようなラメラ間隔, L_b を求める。そして、次式に代入して、先進界面の移動速度, v_p 、共析変態組織の phase fraction, f_p を計算する。

$$v_p = 4\delta D_b / L_b^2$$

$$f_p = x / d \quad (6-20)$$

ここで、 δ は先進粒界幅、 D_b は粒界拡散係数、 x はラメラ組織の成長幅、 d は平均結晶粒半径である。次に、同様にして時効時間, $t_2 > t_1$ における共析変態組織の f_p を求め、これを、結晶粒内の共析変態組織の phase fraction が 1 になるまで繰り返すことにより、この組織の時間変化を予測する。

(6) 計算に用いたパラメータ

Ti-Cr 合金の 2 元系固溶体 1mol 当たりの化学的自由エネルギー, G_i は、Murray により原子間相互作用パラメータ, Ω_{AB} に組成と温度の依存性を含んだ広義の正則溶体近似を用いて、(6-21)~(6-23)式のように与えられている⁽⁴⁾。ただし、 TiCr_2 相の化学的自由エネルギー, G_{TiCr_2} は、組成, $c=0.667$ のラインコンパウンドとした。

○bcc 構造(β 相)

$$G_{\text{Ti}}^{\text{bcc}}(T) = -16234 + 8.368T \quad (\text{J/mol})$$

$$G_{\text{Cr}}^{\text{bcc}}(T) = -18200 + 8.368T \quad (\text{J/mol}) \quad (6-21)$$

$$\Omega_{\text{TiCr}}^{\text{bcc}} = 17346 - 3195(1 - 2c) \quad (\text{J/mol})$$

○hcp 構造(α 相)

$$G_{\text{Ti}}^{\text{hcp}}(T) = -20585 + 12.134T \quad (\text{J/mol})$$

$$G_{\text{Cr}}^{\text{hcp}}(T) = -20568 + 12.134T \quad (\text{J/mol}) \quad (6-22)$$

$$\Omega_{\text{TiCr}}^{\text{hcp}} = 40000 \quad (\text{J/mol})$$

○TiCr₂(ラーベス相)

$$G_{\text{TiCr}_2} = -19959 + 7.1414T \quad (\text{J/mol}) \quad (6-23)$$

また、本計算に用いた化学的自由エネルギー以外のパラメータを Table 6-1 に示す。ここで、格子定数, a および弾性定数, C_{ij} の組成依存性は、様々な組成で測定されたデータ⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾を最小 2 乗法により組成, c の 1 次式に近似することにより求めた。体拡散係数, D_v は αTi 相中の Ti の自己拡散係数⁽²⁷⁾で代用し、粒界拡散係数, D_b は D_v の 1000 倍とした。また、先進粒界幅, δ は αTi の格子定数とした。なお、界面エネルギー密度, γ_s はフィッティングパラメータである。

Table 6-1 Numerical values used for the calculation.

Parameter	Symbol	Value	Unit	Ref.
Lattice constant	$a(c)$	$(3.27-0.388c)\times 10^{-10}$	m	(25)
Elastic constants	C_{11}	$(1.17+1.50c)\times 10^{11}$	N/m ²	(26)
	C_{12}	$(1.05-0.249c)\times 10^{11}$		
Atomic weights	M_{Ti}	4.79×10^{-2}	kg/mol	(27)
	M_{Cr}	5.20×10^{-2}		
Densities	ρ_{Ti}	4.40×10^3	kg/m ³	(27)
	ρ_{Cr}	7.19×10^3		
Interfacial energy densities	$^c\gamma_s$	0.40	J/m ²	—
	$^i\gamma_s$	1.20		—
Constant of the interface area in Eq.(6-9)	α	8.33×10^9	—	(21)(23)
Volume diffusion coefficient	$D_{o,v}$	8.60×10^{-10}	m ² /s	(27)
	Q_v	1.50×10^5	J/mol	(27)
Width of the interface boundary	δ	3.30×10^{-10}	m	—
Mean radius of the grain	d	1.00×10^{-4}	m	—

6-3-2 計算結果および考察

(1) TTT 図

Fig.6-9 に、Ti-20 および 30at%Cr 合金の計算より求めた TTT 図を示す。図中の水平線は共析点温度に対応している。そして、点曲線はβ相ゾーンの均一析出の開始を示す TTT 曲線、実曲線は共析変態組織の phase fraction が 1 になったときの TTT 曲線を示す。

Fig.6-6 の実験より求めた TTT 図と Fig.6-9 の計算より求めた TTT 図を比較する。本研究を行った範囲において、計算結果は、各組織の出現する領域について概ね再現できていることが明らかである。しかし、2つの TTT 曲線の時間依存性については、あまり正確ではない。これは、計算に用いた拡散係数に、組成および組織依存性が考慮されていないためだと考える。

(2) 整合相分解領域

β相ゾーンが形成される範囲を状態図上に示すことにより、本合金の整合相分解領域を予測した。計算結果をFig.6-10に示す。状態図中の斜線部分が計算より求めた整合相分解領域である。なお、比較のためFig.6-7の実験より求められた整合バイノーダル線を太点線、化学的バイノーダル線を一点鎖線で示した。これより、計算から求めた整合バイノーダル線は、Ti-20~40at%Cr合金の組成範囲において、化学的バイノーダル線から100~200Kほど低温側へ押し下げられた位置にあり、実験結果をうまく再現することができた。

Cahnは、線形スピノーダル分解理論において、弾性拘束による整合スピノーダル温度と化学的スピノーダル温度の差, ΔT を、

$$\Delta T = \frac{2\eta^2 Y c(1-c)V_m}{kN_v} \quad (6-24)$$

と導いている⁽²⁸⁾。 η , Y , k , N_v は、それぞれ、格子ミスマッチ、弾性関数、ボルツマン定数、アボガドロ数である。(6-24)式に本合金系に関する物性値を代入して計算した結果、 $c=0.4$ において $\Delta T \cong 1400$ (K)であった。つまり、この理論では、β相の整合相分解領域が絶対温度0K以下に押し下げられ、整合相分解が起こらないことを意味しており、実験結果と大きく異なる結果となった。

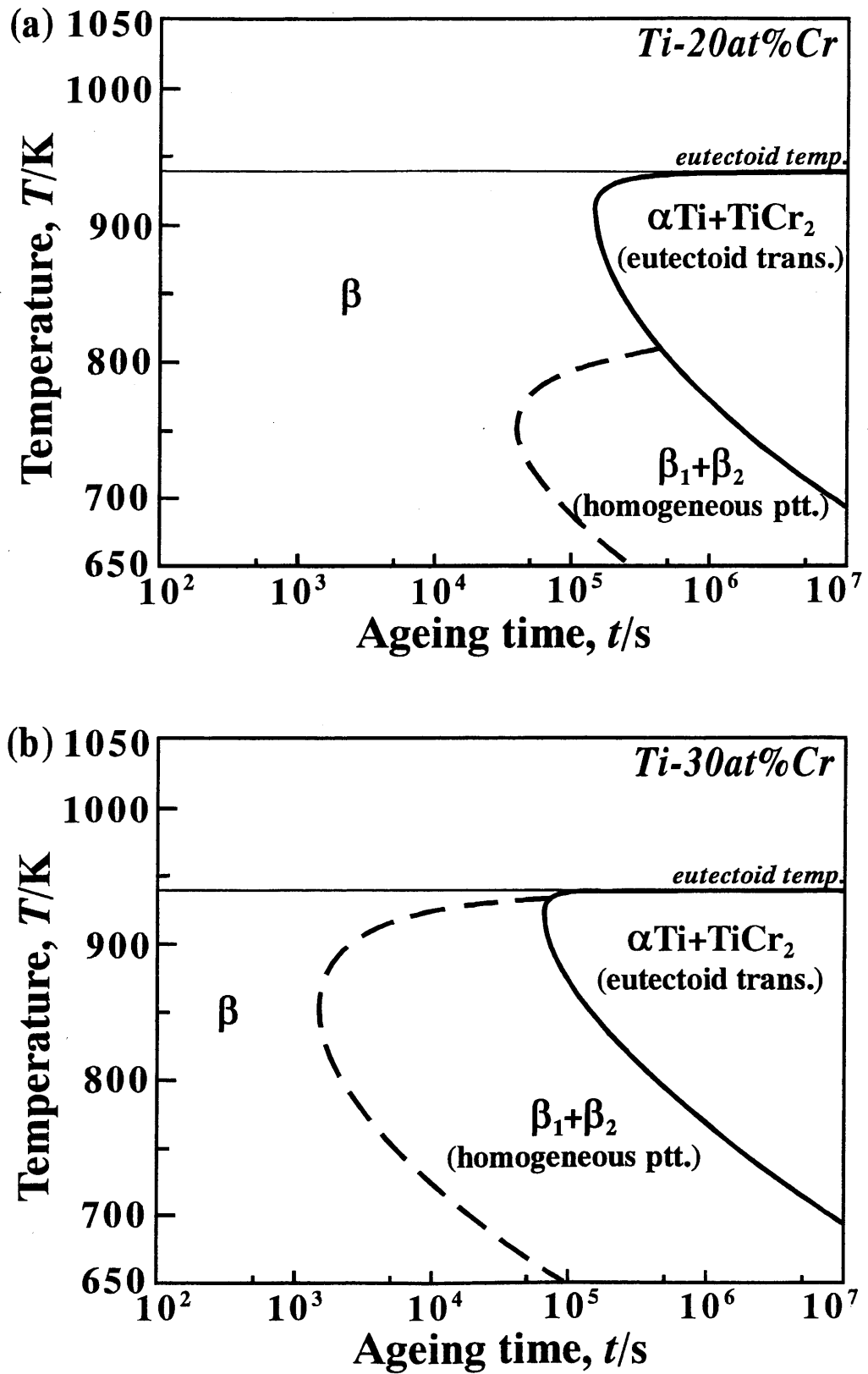


Fig.6-9 Calculated TTT diagrams of (a)Ti-20at%Cr and (b)Ti-30at%Cr alloys based on the system free energy theory.

本合金のように、格子ミスマッチ, η の値が10%を越えるような弾性拘束の強い合金においては、(6-24)式から導かれる ΔT が実際よりも過大評価されることが、従来から指摘されている⁽²⁸⁾⁽²⁹⁾。これは、線形スピノーダル分解理論において、板状スピノーダル分解組織の面上にて想定している歪場が大きすぎるためだと考える。前項(2)で述べた転位論に基づく弾性歪エネルギーを用いて計算した整合相分解領域が、実験結果をうまく再現していることから、Fig.6-2(b)で観察された β 相ゾーンは、本研究で仮定したFig.6-8に近い構造をしており、円板状ゾーンのエッジ部分のみを歪ませることにより、相分解していると思われる。

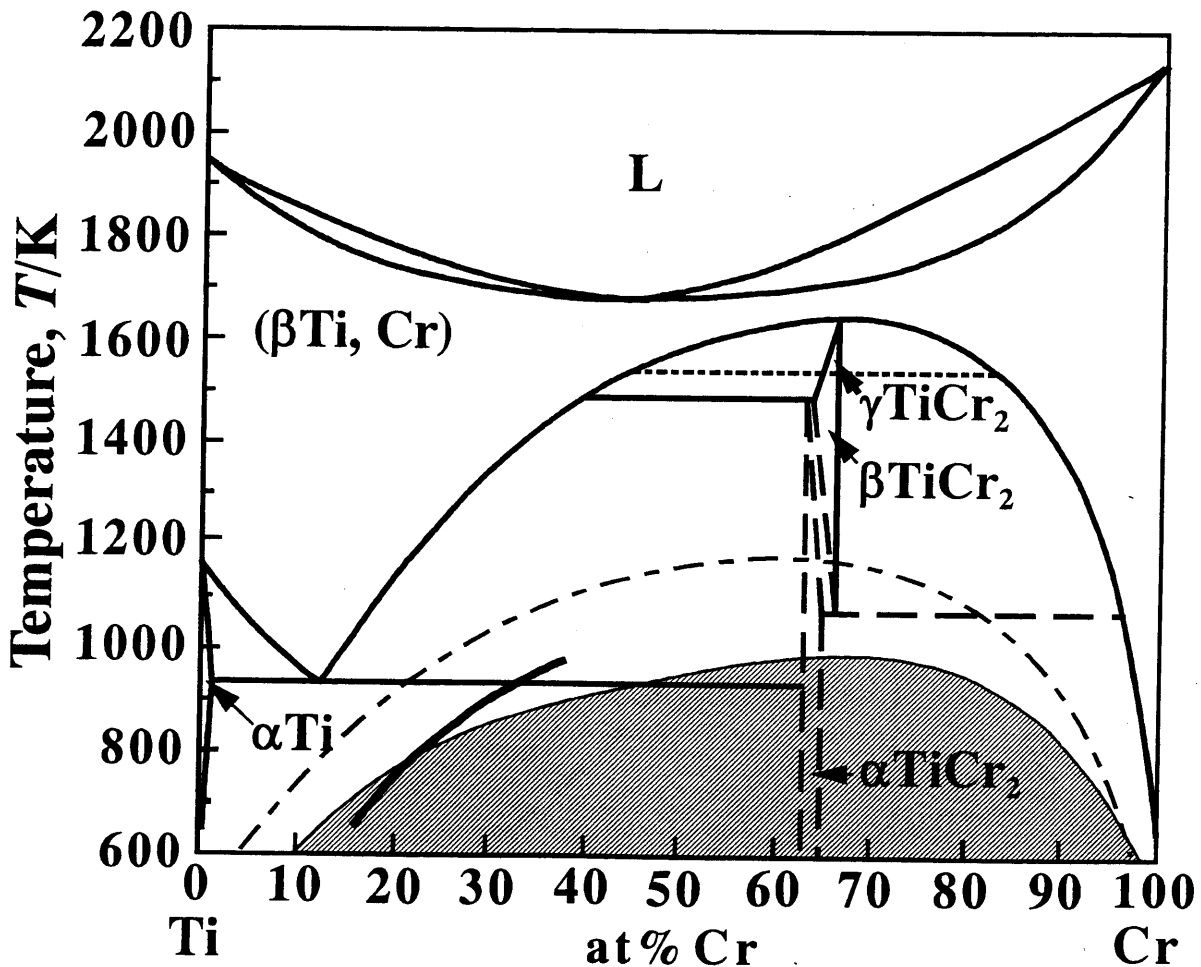


Fig.6-10 Ti-Cr binary phase diagram showing the calculated area of the coherent decomposition based on the system free energy theory as shown by the shaded portion. The bold and dashed curve show the experimental one and the chemical binodal line, respectively.

6-4 結言

Ti-Cr合金の非平衡 β 相の化学的バイノーダル線内における時効析出過程を、ビッカース硬度測定およびTEMにより観察し、TTT図および整合相分解領域を決定した。また、組織自由エネルギー理論に基づいて組織形成過程の理論的な解析を行った。得られた結果は以下の通りである。

- (1) Ti-20~40at%Cr合金の723~1023Kにおける時効に伴う相分解挙動は、大きく3種類に分類できる。すなわち、
 - ① β 単相 $\rightarrow \beta_1 + \beta_2$ (均一析出) $\rightarrow \alpha\text{Ti} + \text{TiCr}_2$ (共析変態)
 - ② β 単相 $\rightarrow \alpha\text{Ti} + \text{TiCr}_2$ (共析変態)
 - ③ β 単相 $\rightarrow \beta\text{Ti} + \text{TiCr}_2$ (不連続析出)
- (2) Ti-20および30at%Cr合金の2組成のTTT図を実験的に決定した。どちらの組成においても、共析点温度より高温では、過飽和 β 相が不連続析出によりただちに($\beta\text{Ti} + \text{TiCr}_2$)平衡2相分解組織に移行する。また、共析点温度より低温では、 β 単相より平衡相である αTi と TiCr_2 相が析出するが、さらに低温域では、平衡相の析出に先立って β 相ゾーンの均一析出が生じた。
- (3) 組織自由エネルギー理論により算出した、 β 相ゾーンの均一析出および共析変態に関するTTT曲線は、実験結果を概ね再現することができた。
- (4) 実験より求めた整合バイノーダル線は、実験を行った組成範囲において、弾性拘束により化学的バイノーダル線よりも100~200K程、低温側に押し下げられていた。また、 β 相ゾーンが形成されたことにより生じる弾性歪エネルギーを転位論に基づく解釈により評価し、計算より整合相分解領域を予測した結果、実験結果をうまく再現できた。

参考文献

- (1) 鈴木敏之, 森口康夫: チタンのおはなし, 日本規格協会, (1996).
- (2) 古原 忠, 牧 正志: 金属, **66**(1996), 287.
- (3) 河部義邦: 金属, **65**(1995), 667.
- (4) J. L. Murray: *Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys*, ASM International, Ohio, (1987), pp. 68.
- (5) T. Furuhashi, T. Ogawa and T. Maki: *Scripta Materialia*, **34**(1996), 381.
- (6) M. Unnikrishnan, E. S. K. Menon and S. Banerjee: *J. Mater. Sci.*, **13**(1978), 1401.
- (7) E. S. K. Menon and H. I. Aaronson: *Acta Metall.*, **34**(1986), 1975.
- (8) W. Sinkler and D. E. Luzzi: *Acta Metall.*, **42**(1994), 1249.
- (9) W. Sinkler and D. E. Luzzi: *J. Alloys Comp.*, **194**(1993), 273.
- (10) G. W. Franti, J. C. Williams and H. I. Aaronson: *Metall. Trans.*, **A9**(1978), 1641.
- (11) H. J. Lee, G. Spanos, G. J. Shiflet and H. I. Aaronson: *Acta Metall.*, **36**(1988), 1129.
- (12) H. J. Lee and H. I. Aaronson: *Acta Metall.*, **36**(1988), 1141.
- (13) T. Furuhashi, H. J. Lee, E. S. K. Menon and H. I. Aaronson: *Metall. Trans.*, **A21**(1990), 1627.
- (14) A. M. Mebed and T. Miyazaki: *J. Metall. Mater. Trans.*, **29A**(1998), 739.
- (15) V. Gerold: *Z. Metallkde.*, **45**(1954), 593.
- (16) V. H. Franz and E. Kröner: *Z. Metallkde.*, **46**(1955), 639.
- (17) G. Schoeck and W. A. Tiller: *Phil. Mag.*, **5**(1960), 43.
- (18) 阿部博之, 関根英樹: 機械系大学講義シリーズ”弾性学”, コロナ社, (1983), pp.51.
- (19) 村外志夫, 森 勉: 破壊力学と材料強度講座 “マイクロメカニクス=転位と介在物”, 培風館, (1978).
- (20) 森 勉: 日本金属学会会報, **17**(1978), 821, 920; **18**(1979), 37.
- (21) 小山敏幸, 宮崎 亨: 日本金属学会誌, **53**(1989), 643.
- (22) 小山敏幸, 宮崎 亨, 土井 稔: 日本金属学会誌, **53**(1989), 651.
- (23) T. Miyazaki and T. Koyama: *Mater. Sci. & Eng.*, **A136**(1991), 151.
- (24) R. Becker: *Z. Metallkde.*, **29**(1937), 245.
- (25) E. Rudy: "*Complication of Phase Diagram Data*", Tech. Rep. AFML-TR-65-2, Part V,

Wright Patterson Air Force Base, (1969).

- (26) E. F. Fisher and D. Dever: "*The Science, Technology and Application of Titanium*", ed. by R. I. Jaffee and N. E. Promisel, Pergamon Press, London, (1970), pp. 373.
- (27) "改訂3版 金属データブック", 日本金属学会, 丸善, (1993), pp. 4, 10.
- (28) J. W. Cahn: *Acta Metall.*, **9**(1961), 795.
- (29) 宮崎 亨: *固体物理*, **13**(1978), 155.

第7章 総括

本論文では、エネルギー論から合金材料の時効に伴う組織変化を理論的に予測する手法の1つである「組織自由エネルギー理論」を、実合金の組織形成過程に応用し、実験結果と比較することにより、この理論の有用性を検討した。

第1章は序論である。材料の内部組織変化を理論的に予測する方法には、「速度論」と「エネルギー論」の2種類に大きく分類することができる。そのうち、相変態過程に現れ得る種々の組織形態のエネルギー的階層を算出して組織変化を予測する、エネルギー論に基づく方法は、拡散方程式のように複雑な非線形微分方程式を解く必要がなく、材料の既知の物性値を活用でき、原子の拡散に基づくあらゆる組織変化に適用することが可能である。しかも、エネルギーという同一の尺度から組織変化を総合的にとらえているため、複数の反応が同時に進行しているような複雑な組織変化でも比較的容易に取り扱うことができ、速度論にはない利点がある。しかしながら、数多くの研究がなされている速度論に対し、これらの利点を活かしたエネルギー論の研究はほとんどなされていない現状を述べた。

第2章では、組織自由エネルギー理論の概念・計算手法を詳述した。この理論は、第1章で述べたエネルギー論に基づく手法を、より実材料の組織変化に近いモデルで計算できるよう改良したものである。そして、本理論を用いて、広い合金組成・温度・時間範囲における相分解過程、かつ複数の異なる拡散機構による組織変化の、時間過程を予測することを試みる本研究の目的を述べた。

第3章では、本理論をNb-Zr合金の時効析出過程に応用した。Nb-20~60at%Zr合金の673~973Kにおける時効に伴う内部組織変化を、透過型電子顕微鏡(TEM)観察を用いて解明し、各合金組成における恒温変態曲線図(TTT図)を実験的に決定した。そして、組織自由エネルギー理論に基づいて算出したTTT図と比較したところ、各組織の出現する領域や相対的な位置関係について、両者はよい一致を示した。また、弾性拘束が相分解に及ぼす影響についても理論的に解析できた。さらに、温度(T)、合金組成(c)、時間(t)を軸にとった立体的な相変態図であるT-t-c組織図を計算することができた。

第4章では、本理論を亜共析鋼のフェライト・パーライト変態に応用した。市販鋼Fe-0.5mass%C合金の873~973Kにおけるパーライト変態を、光学顕微鏡およびTEMを用いて観察し、ラメラ間隔の時効温度変化およびTTT曲線を実験的に決定した。さらに、組織自由エネルギー理論に基づいて理論解析を行った。その際、初析フェライト相の析出がパーライト変態に及ぼす影響を考慮した。その結果、パーライト組織のラメラ間隔の時効温度依存性をエネルギー論からある程度の精度で予測できた。また、計算より求めたパーライト変態の開始と完了を示すTTT曲線は、実験より求めたそれと全体的な形状や位置がよく似ており、実験結果をうまく再現できることが判明した。

第5章では、本理論をAl-Zn合金の連続・不連続析出に応用した。Al-16.0~26.4at%Zn合金を固体偏晶反応温度より低温で時効したときの、粒内の連続析出と粒界からの不連続析出を示したTTT図を、組織自由エネルギー理論に基づき予測した。このとき、不連続析出の駆動力に、粒内の連続析出組織の組織自由エネルギーと平衡状態でのエネルギーレベルの差を用いて、連続析出による不連続析出の駆動力の減少を考慮した。そして、実験より求めたそれと比較した結果、粒内の連続析出によるGPゾーンからの β 相の析出、および粒界からの不連続析出によるラメラ組織の時間変化を、概ね再現することができた。

第6章では、本理論をTi-Cr合金の時効析出過程に応用した。Ti-20~40at%Cr合金の723~1023Kにおける時効に伴う内部組織変化を主にTEM観察を用いて解明し、TTT図を実験的に決定した。そして、組織自由エネルギー理論に基づいて算出したTTT図と比較したところ、 β 相ゾーンの均一析出および共析変態に関するTTT曲線について、両者はよい一致を示した。また、弾性拘束が相分解に及ぼす影響についても理論的に解析できた。

これらの結果は、組織自由エネルギー理論が、合金材料の広い温度・組成・時間範囲における時効に伴う組織変化を予測する手法として有用であることを示唆するものである。今後、組織自由エネルギー理論を用いた研究が発展し、速度論的な解析手法と組み合わせることにより、計算精度をさらに向上させることができれば、本理論が新材料の効率的な開発に大いに貢献するものと確信する。

謝 辞

本研究を遂行ならびに本論文をまとめるにあたり、当初からご指導とご教授を賜りました名古屋工業大学教授 土井 稔 博士に対し、深く感謝の意を表します。

また、本論文の審査にあたり、ご多忙中にもかかわらず有益なご教示を賜りました名古屋工業大学教授 浅野 滋 博士、大橋照男 博士に感謝いたします。

本研究の遂行ならびに本論文をまとめるにあたり、当初からご指導とご教授を賜りました名古屋工業大学副学長 宮崎 亨 博士に対し、深く感謝の意を表します。

本研究の遂行ならびに本論文をまとめるにあたり、終始、有益なご助言と暖かい激励をいただきました名古屋工業大学助手 小山敏幸 博士、ならびに助教授 小坂井孝生 博士に対し、厚く感謝の意を表します。

本研究を遂行するにあたり、名古屋工業大学材料工学科 金属材料物性研究室に在籍された大学院生ならびに学部生のみなさまからは、多大なご協力をいただきました。特に、中川英樹 博士(現: 愛知製鋼(株))、A. M. Mebed 博士(現: Assiut大学)、加藤也寸彦 氏(現: マツダ(株))、氷見清和 氏(現: 東北大学大学院)、谷口武司 氏(現: 住友電工イゲタロイ(株))、長谷川禎辰 氏(現: 青山製作所(株))には、本研究の遂行に直接、貢献していただきました。心から感謝し厚くお礼申し上げます。

発表論文

- (1) 「組織自由エネルギー理論に基づくNb-Zr合金の熱処理組織変化の新しい解析法」
戸田佳明, 中川英樹, 小山敏幸, 宮崎 亨: 熱処理, **37**(1997), 36.
- (2) 「亜共析鋼のフェライト・パーライト変態に対する組織自由エネルギー理論の応用」
戸田佳明, 宮崎 亨: 鉄と鋼, **84**(1998), 32.
- (3) “An analysis of the phase decomposition in Nb-Zr alloy based on the system free energy theory”
Y. Toda, H. Nakagawa, T. Koyama and T. Miyazaki: Mater. Sci. & Eng., **A255**(1998), 90.
- (4) 「Nb-Zr合金の相分解に及ぼす弾性拘束の影響」
戸田佳明, 小山敏幸, 宮崎 亨: 日本金属学会誌, **63**(1999), 422.
- (5) “Analysis of Phase Decomposition During Annealing in the Nb-Zr System Using the System Free Energy Theory”
Y. Toda, T. Koyama and T. Miyazaki: Proceeding of International Conference on Solid-Solid Phase Transformations '99 (JIMIC-3), (1999), Kyoto, 245.
- (6) 「Al-Zn合金の連続・不連続析出に対する組織自由エネルギー理論の応用」
戸田佳明, 小山敏幸, 土井 稔, 宮崎 亨: 日本金属学会誌 投稿中
- (7) 「Ti-Cr合金の相分解に及ぼす弾性拘束の影響」
戸田佳明, 小山敏幸, 土井 稔, 宮崎 亨: 日本金属学会誌 投稿中