

氏名	はぎさわ たけひと
授与学位	萩澤 武仁 博士(工学)
学位授与年月日	平成20年3月25日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 金属フロンティア工学専攻
学位論文題目	液相分散組織における結晶粒成長
指導教員	東北大学教授 石田 清仁
論文審査委員	主査 東北大学教授 石田 清仁 東北大学教授 小池 淳一 東北大学教授 古原 忠 東北大学教授 貝沼 亮介

論文内容要旨

1. 序論

多結晶材料の諸特性には結晶粒径が大きく影響するため、多相化することにより結晶粒径の制御がなされてきた。本研究では、新たな分散粒子として液相粒子を用いて結晶粒成長の制御法を試みた。通常、多結晶材料中に濡れ性がよい液相が存在すると粒界に浸透し、最終的には液体金属脆化を引き起こす恐れがある。しかしながら、近年小池らにより濡れ性の悪い液相 Bi 粒子を分散させた Al-Bi 合金において高速超塑性が発現することが報告された。一般に、超塑性の発現には結晶粒径が微細であることが望ましく、この合金系においても結晶粒成長が抑制されるようなメカニズムが働くことを示唆している。そこで、本研究グループでは Al-Bi 合金の結晶粒成長挙動を調査し、特異な組織形成と粒成長抑制効果を報告した。しかしながら、液相分散組織の結晶粒成長挙動は Al-Bi 合金以外には殆ど調査がなされておらず、詳細は全く判明していない。そこで、本研究では液相分散組織の結晶粒成長挙動に関する系統的な調査を行うことを目的とした。また、近年のコンピュータの計算能力の向上に伴い、計算機を有効利用した組織形成シミュレーションが積極的に行われており、平衡論と速度論に立脚した Phase-field 法が注目を集めつつある。Phase-field 法は計算状態図の熱力学データベースを用いることにより実用合金の相平衡に対応した組織予測が可能となるため、将来的には実用上非常に重要な手法になると期待される。そこで本研究では偏晶合金の結晶粒成長過程の Phase-field シミュレーションを行った。

2. 偏晶合金における単相組織の結晶粒成長に及ぼす液相粒子の影響

本章では液相粒子分散組織として、Fe 基、Al 基、Zn 基の 2 元系偏晶合金に着目し、結晶粒成長挙動を調査した。図 1 に Fe-Bi 合金の 900°C における代表的な光学顕微鏡組織を示す。母相結晶粒内には微細な液相 Bi 粒子が分散しており、主に粒界の片側に無析出物帯が確認された。また、無析出物帯に沿う結晶粒界上には粗大な液相 Bi 粒子が観察された。これらの組織変化は液相粒子が粒界移動に伴い引き摺られることにより形成されたと考えられる。図 2 に Fe-In 合金の 900°C における代表的な光学顕微鏡組織を示す。Fe-In 合金の場合、Fe-Bi 合金とは全く異なる組織形態を示しており、大部分の粒子は粒界上、特に 3 重点上に存在することが分かった。このように、Fe 基の液相粒子分散組織では 2 種類の組織変化を示し、本研究で調査した全ての 2 元系偏晶合金において、「PFZ(Precipitate-free zone)形成型」もしくは「3 重点凝集型」のいずれかに分類できることが判明した。

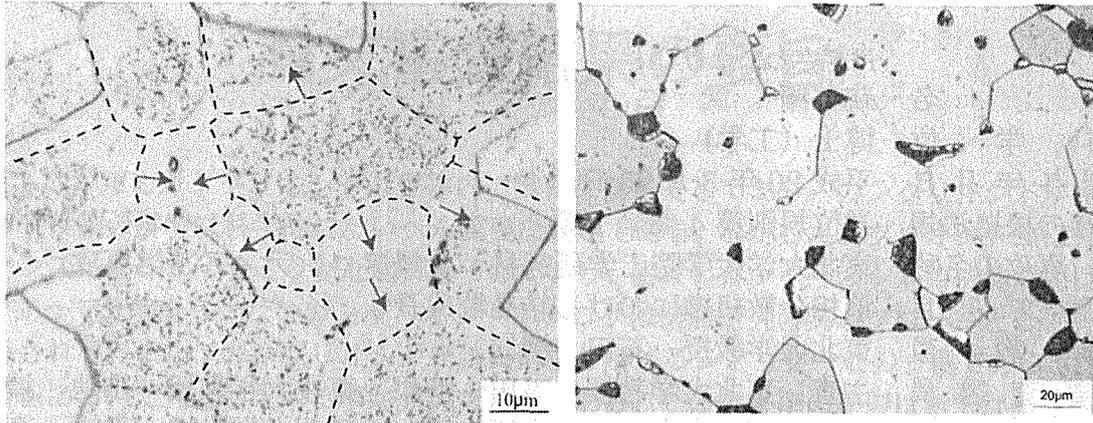


図1 Fe-Bi合金における粒成長後の代表的な組織 図2 Fe-In合金における粒成長後の代表的な組織

3. 2元系偏晶合金の結晶粒成長に関する速度論的解析及び粒界移動のメカニズムの検討

第2章の分類に基づき、2元系偏晶合金の結晶粒成長を速度論的に解析した。すなわち、PFZ形成型の場合、母相結晶粒内に微細に分散している粒子、粒界上の粒子、母相結晶粒の成長を調査した。一方、3重点凝集型の場合には大部分の粒子は粒界上に存在しているため、粒内粒子の成長速度は調査しなかった。

－PFZ形成型

- ・ 粒内粒子の成長は母相中の溶質元素の体拡散により律速され、3乗則に従う。
- ・ 粒界粒子の成長は粒界拡散により律速され、4乗則に従う。
- ・ 母相結晶粒の成長は粒界上の粒子の成長に律速され、4乗則に従う。

－3重点凝集型

- ・ 粒界粒子の成長速度は凝集、合体過程により生じるため、オストワルド成長を仮定した場合よりも著しく速い。本研究では粒子の移動に関する拡散メカニズムの観点から成長速度を理論的に見積もり、その成長機構を検討した。体積分率が小さい場合、母相と粒子間の界面拡散により粒子の成長が律速され、4乗則に従う。体積分率が大きくなるに従い、液相粒子内を通過する不純物拡散により粒子が成長し、3乗則に従う。
- ・ 母相結晶粒の成長は粒子の成長により律速されるため、体積分率が小さい場合には4乗則に従い成長する。しかしながら、液相粒子の体積分率の増加に伴い、母相結晶粒の成長は粒子の成長と同様に3乗則へとシフトする。

4. Fe基合金の結晶粒成長に及ぼす液相介在物の影響

モデル合金として取り扱ったFe基偏晶合金は一部では快削鋼に用いられているものの、実用的には酸化物や硫化物を分散させた合金の組織変化が重要である。そこで、脱酸反応により液相酸化物粒子を分散させた液相酸化物分散合金及び液相硫化物を分散させた液相硫化物分散合金を用いて、その結晶粒成長挙動を調査した。

－液相酸化物分散合金

- ・ 脱酸反応を利用し、Mn-Si-Al系、Mn-Si-Ca系及びMn-Si-Ti系の低融点酸化物粒子をオーステナイト相中に分散させたFe基の多結晶合金を作製した。いずれの合金系においても微量の酸化物にも関わらず、母相結晶粒成長が著しく抑制されていた。全般的に酸化物粒子の体積分率が非常に少なく、粒子のランダム分散を仮定した西沢の相関により粒径相関が

整理されることが判明した。また、強加工により粒子を微細にすることが可能であり、更なる結晶粒成長の抑制効果が確認できた。

一 液相硫化物分散合金

- 再融反応によりオーステナイト相中に液相(Fe,Cr)S粒子を分散させたFe-Cr-S合金の結晶粒成長挙動を調査した。Fe-Cr-S合金の結晶粒成長に伴いPFZ形成型の組織変化を示し、Cr量の増加に伴い母相の結晶粒成長が著しく抑制されていた。また、速度論的な解析を行い、液相粒子の成長はCrの拡散により支配されることが判明した。

5. Phase-field法を用いた液相分散2相組織の結晶粒成長シミュレーション

結晶方位場 s と濃度場 c の2種類のPhase-fieldパラメータ及び計算状態図の熱力学データベースを用いてAl基合金の結晶粒成長過程をモデル化した。合金系はPFZ形成型のAl-Bi合金及び3重点凝集型のAl-Pb合金の2種類を用いた。図3にAl-Bi合金における結晶粒成長のシミュレーション組織を示す。粒界移動に伴い粒界の特に片側に無析出物帯が形成されることが判明した。

図4のAl-Pb合金の場合、実験で観察されたように、粒界の特に3重点上に粒子が凝集の様子が確認された。また、粒界移動の駆動力に関する調査の結果、PFZ形成型の場合、Gibbs-Thomson効果に加え、粒内に微細に分散している液相Bi粒子の界面エネルギーが駆動力として作用しうる事が判明した。

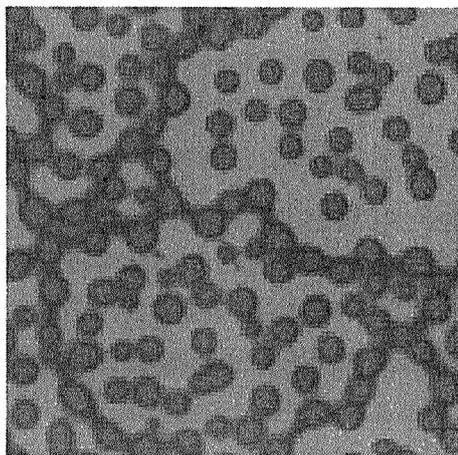


図3 Al-Bi合金のシミュレーション組織

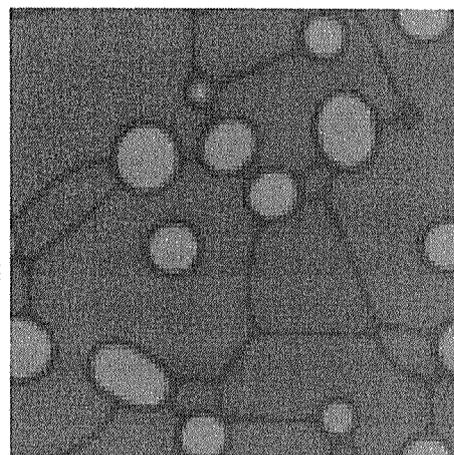


図4 Al-Pb合金のシミュレーション組織

6. 液相分散粒子を含む3相組織の結晶粒成長

一般に、組織の多相化に伴い結晶粒径を微細にすることが可能であるが、解析が複雑になるため、3相以上の多相組織における結晶粒成長に関する系統的な調査が殆どなされていないのが現状である。本章ではFe-Mn-Al合金に殆ど固溶度をもたない液相Bi粒子を分散させることにより2相組織から3相組織間での結晶粒成長挙動を系統的に調査した。

一 2相組織 (α 相+液相Bi粒子, γ 相+液相Bi粒子)の場合

- α 相が母相の場合、母相結晶粒内にも微細な液相Bi粒子が分散しており、PFZ形成型の組織変化を示していた。一方、 γ 相が母相の場合、大部分の液相Bi粒子は母相結晶粒界上、特に粒界3重点に存在しており、3重点凝集型の組織変化を示した。

一 3相組織 (α 相+ γ 相+液相Bi粒子)の場合

- 各相の分率により組織形態は大きく変化した。 α 相の体積分率が多い場合、 α 相の粒内には微細な液相粒子が分散しており、粒界移動に伴いPFZが形成されていた。一方、 γ 相の結晶粒内には液相粒子は殆ど存在していなかった。 γ 相の体積分率の増加に伴い組織形態

は大きく変化し、大部分の粒子が α 相と γ 相の界面上に存在しており、結晶粒内に粒子は殆ど存在していなかった。

これらの組織形態の変化は平衡状態図を用いて考察できる。 α 相が母相となる2相組織もしくは α 相が主相となる3相組織の場合、昇温時に α 相単相域を通過し、特に α 主相の3相の場合には僅かに $\alpha + \gamma$ 2相域を通過する。つまり、大部分は α 相単相域での粒界移動であるため、液相粒子は粒界によりトラップされず、微細に液相が分散した組織を形成する。一方、 γ 相が母相となる2相組織もしくは γ 相が主相となる3相組織の場合、昇温時には殆どの温度において $\alpha + \gamma$ 2相域となるため、結晶粒成長が遅く、粒界移動に伴い粒子がトラップされやすいと考えられる。

また、Fe-Mn-Al-Bi合金における3相組織の粒径相関を以下のように導出した。

$$\frac{R_M}{\sqrt{f_M}} = \frac{R_S}{\sqrt{f_S}} \quad (\text{主相-副相}) \quad R_S = 2 \cdot \sqrt[4]{f_M f_S} \cdot (\sqrt{f_M f_S} + f_S) \cdot \frac{r}{\sqrt{f}} \quad (\text{副相-液相粒子})$$

$$R_M = 2 \cdot \sqrt[4]{f_M f_S} \cdot (\sqrt{f_M f_S} + f_M) \cdot \frac{r}{\sqrt{f}} \quad (\text{主相-液相粒子})$$

7. まとめ

本研究では液相分散組織における結晶粒成長挙動を調査し、以下の知見を得た。

- 2元系偏晶合金の結晶粒成長挙動は2種類の組織形態に分類できる。
 - ・PFZ形成型：粒界移動に伴い母相結晶粒界の主に片側に無析出物帯を形成する。
 - ・3重点凝集型：粒界上特に3重点上に大部分の液相粒子が存在する。
- 2元系偏晶合金の結晶粒成長は粒界上の粒子の成長機構に従い、基本的には4乗則に従い成長する。
- 液相酸化物及び液相硫化物粒子を分散させたFe基合金の結晶粒成長挙動を調査した結果、著しく母相の結晶粒成長が抑制されることが判明した。酸化物分散の場合には、体積分率が少ないランダムに分散した粒子のピン止め効果が粒成長抑制のメカニズムとして働く。一方、硫化物分散の場合には、液相硫化物の体積分率が比較的多いため、粒界移動に伴い無析出物帯を形成するような組織変化が確認された。
- Al基合金の結晶粒成長に伴う組織変化に関するPhase-fieldシミュレーションを行った。Al-Bi合金の場合、実験で観察された結果と同様の、粒界移動に伴い無析出物帯を形成する組織変化が観察された。一方、Al-Pb合金の場合、粒界上、特に3重点上に粒子が凝集するような組織変化が観察された。これらの組織変化の相違点は熱力学データベースの違い、すなわち母相と液相の平衡組成の違いに起因すると考えられる。また、方位場に関する勾配エネルギー一定数を多少変化させると、PFZ形成型と3重点凝集型の組織の違いがさらに明確に現れる。この方位場に関する勾配エネルギー一定数は粒界移動の駆動力に対応していることから、3重点凝集型の合金系ではSolute-drag効果や粒子の急速な粗大化により粒界移動の駆動力が小さくなっているものと考えられる。
- Fe-Mn-Al-Bi合金における2相組織から3相組織までの結晶粒成長挙動を系統的に調査した結果、各相の体積分率の変化に伴い組織形態が大きく変化することが判明した。組織形態の違いはFe-Mn-Al3元系状態図から凡そ推測できる。また、結晶粒径相関や粒成長を速度論的に調査した結果、液相粒子分散3相組織の粒成長速度等を見積もることが可能となった。

論文審査結果の要旨

通常、多結晶合金中に濡れ性がよい液相が存在すると粒界に液相がフィルム状に存在し液体金属脆化の原因となるが、濡れ性の悪い液相の場合には高速超塑性を発現する事が報告されており、液相分散組織の高温における組織安定性は実用的観点からも重要である。本論文は、液相分散組織の結晶粒成長挙動に関して実験、理論、及びシミュレーションについて成果をまとめたもので、全編7章よりなる。

第1章は序論であり、本論文の背景と目的を述べている。

第2章では、Fe基、Al基及びZn基の偏晶2相合金に注目し、再結晶及び結晶粒成長挙動に及ぼす液相粒子の影響に関する系統的な調査を行い、偏晶合金の結晶粒成長に伴う組織変化が「PFZ形成型」及び「粒界3重点凝集型」の2種類に分類できる知見を得ている。また、平衡状態図からこれらの組織形態の違いを評価できる事を示している。

第3章では、2元系偏晶合金の結晶粒成長に関する速度論的な解析を行い、粒子の成長速度及び母相結晶粒の成長速度を推定できる事を示している。

第4章では、実用上重要となる液相酸化物及び液相硫化物を分散させた合金における結晶粒成長挙動を調査している。酸化物としてはFe基合金のMn-Si脱酸を基本とし、Al、Ca、Tiとの複合脱酸を行う事により生成させた低融点酸化物を用いている。それらの酸化物は強加工により破碎、微細分散が可能であり、更なる結晶粒成長の抑制が可能である事を示している。また、硫化物としてはFe-Cr-S系の計算状態図を基に材料設計を行い、再融反応により生成させた液相粒子について検討している。Cr量の増加に伴い、オーステナイト相の結晶粒成長が抑制される事を示し、この結果を粒界上の粒子の成長速度、粒子の界面エネルギーの変化の観点から考察している。

第5章では、Al-Bi及びAl-Pb合金の結晶粒成長過程のPhase-fieldシミュレーションを行っている。これまでの報告では、結晶方位場のみを考慮したシミュレーションが行われてきたが、本研究では濃度場を含む計算を行う事により粒子の成長、移動を含む解析を行っている。Al-Bi合金の場合では、粒界移動に伴い無析出物帯を形成する組織変化、Al-Pb合金においては、3重点に粒子が凝集する組織変化をシミュレーションにより再現する事に成功している。

第6章では、Fe-Mn-Al-Bi合金に注目し、フェライトとオーステナイト2相組織中に液相Bi粒子が分散した3相組織の結晶粒成長に関して系統的な調査を行っている。Fe-Mn-Al-Bi合金の組織形態は各相の分率により大きく変化する事を明らかにするとともに、その機構についても考察している。また、これまで全く報告例が無かった3相組織の各相の結晶粒径相関を理論的に導出し、その妥当性を実証している。

第7章は総括である。

以上本論文は、液相分散組織の結晶粒成長について実験、理論及びシミュレーションの視点から系統的な研究を行い、その組織安定性に影響を及ぼす因子とその機構を明らかにしたもので材料工学及び金属工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。