百面相を持つ材料組織に惹かれて

小林 千 悟*

1. はじめに

これから、私がこれまでに行った研究の一部について紹介するとともに、今後の研究展望などについて肩肘張らない文章で紹介したいと思います。材料の組織というものにあまり馴染みがない方にも気楽に読んでいただけるように、あまり専門的に立ち入った内容にはしておりません。研究内容について興味を持たれた方は、関連論文リストを <http://www.mat.ehime-u.ac.jp/kokino/index.html> に記しておりますのでご参照ください。

2. 材料組織との出会い

私たちは他人の性格を予測するときに、まず手始めにその人の顔を良く見ると思います。人の性格は内面的なものであるにもかかわらず、それを外面である顔から判断しようとしているのです。これはどうしてでしょうか？ その理由は、私たちは経験的に人の性格と顔との間に相関があるということを知っているからです。材料の場合も実は同じで、材料の

性格(性質)を予測しようとするときに、私たちは材料の顔である、図1に示すような「組織」を詳しく観察します。その理由は、材料の組織と材料の性質には相関があるという事実を知っているからです。人の場合はしばしば「人は見かけによらない」という事態が起きますが、材料はその点素直で、通常は「材料組織を見て材料の性質を予測することが可能」であり、また材料組織を制御すると材料の性質を制御することができます。そのため、材料組織学は広範な材料学の分野の中で重要な位置を占めています。材料は、材料の化学的な組成だけではなく、温度や時間に依存して多様な組織形態をとります。その組織の多くは、相変態という相が変化する過程を通して形成されることが多いのですが、その機構には、スピノーダル分解、核生成・成長型分解に分類される相分解や規則不規則変態などがあります。さらにそれらの機構が働く際に原子の拡散を伴う場合と伴わない場合があり、組織を形成する機構はバラエティーに富んでいるといえます。その上、ある機構で組織が変化する場合であっても、材料の組成、熱処理温度や熱処理時間が変わると形成される組織はかなり異なったものになります。したがって、私たちが観察する材料の組織は百面相をもっているのです。

図1 透過型電子顕微鏡による組織観察：(a) Fe-Mo 合金(明視野像)，(b) Fe-Cr-Ni-Cu-N 合金(明視野像)，(c) Fe-Al 合金(暗視野像)。

* 愛媛大学講師；工学部機能材料工学科(〒790-8577 松山市文京町3)

Attractive One-hundred Faces of Materials; Sengo Kobayashi(Department of Materials Science and Engineering, Ehime University, Matsuyama)

Keywords: microstructure, phase transformation, transmission electron microscopy, alloy

2004年5月25日受理

私が、これまでに透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて出会ってきた材料組織の一例を図1に示します。簡単に説明すると(a)はFe-Mo合金中に観察されるスピノーダル分解によって形成された変調組織(黒く見えているところにMoが濃化している), (b)はFe-Cr-Ni-Cu-N合金のフェライト母相中にCu(黒い球状に見える)とCr₂N(黒い板状に見える)が核生成・成長型分解により生成した組織, (c)はFe-Al合金においてA2不規則相(FeとAlがbcc格子の格子点をランダムに占有した状態)からB2規則相(FeとAlがbcc格子の隅位置と体心位置をそれぞれ優先的に占有した状態)へ変態した際に形成された組織を示しています。(a)~(c)の合金は私たちが手にとって肉眼で見たときにはどれも銀色の金属でしかないのですが, TEMでその「組織」を見ると全く異なっていることが分ります。ここで, 好奇心が強い方はすぐに, そのような組織の違いがどうして生じるのだろうか? また, それらの組織はどういうメカニズムによってできるのだろうか? と考えるかと思ひます。私もその一人であり, このような組織を見ると, その形成理由や形成メカニズムをあれこれ考えます。その答えが分ったときの喜びは格別で, 一度味わうともっと別の組織も解析してみたいと思ひ, 材料組織の世界にどっぷり浸かっていくのです。私がTEMを用いて材料組織を自由に観察できるようになったのは, 修士の1~2年のころからですが, その当時は, TEMで組織を観察することが楽しくてしかたがなく, 午前中にTEM室に入って出てくるのは次の日の朝日を拝むということがよくありました。また, 夜中にTEM室から出てきて夜空を眺めた時には, 星空が電子回折図形に見えてしまい, さらにオリオン座の三ツ星を見ると, 「系統的に反射が励起されているな」と瞬時に心の中で思ってしまうほどTEMによる組織観察が生活の一部と化していました。こうなると自分の研究に関係する合金だけでは飽きたらず, 研究室の先輩・後輩が作製した様々な合金のTEM観察用薄膜試料を拝借して, ひそかに組織観察を楽しんでいました。私は学部4回生ではTi-Cr-Al合金の相変態, 大学院修士前期課程では, Ni-Mn合金の相変態挙動をTEMの組織観察を通して解析してきましたが, 大学院博士後期課程において「組成が連続的に変化する試料を用いて組織の解析」を行うようになってから, さらに材料組織の不思議さと美しさに惹かれていきました。

3. 組成傾斜試料を用いた組織観察

相変態によって形成される内部組織は, 温度 T , 組成 c ならびに時間 t の3つのパラメータにより様々な形態を取ることを先に述べました。それらのパラメータ全てに対して材料がどのような組織を呈するかを明らかにしようとした場合, それらのパラメータを少しずつひとつひとつ変えて実験していくことは大変な作業になると容易に想像できます。そこで, 内部組織の組成依存性を調べる際に, 1つの試料中で組成が連続変化する「組成傾斜試料」を利用すると効率が良いと考えられます。この組成傾斜試料の作製方法は種々ありま

すが, 例えば, 純NiとNi-40 at%Mn合金を接合し, 高温の単相領域で熱処理することにより, Mn濃度が0~40 at%まで連続的に変化するような組成傾斜試料を作製することができます。組成傾斜試料を用いると, 状態図の相境界組成近傍の内部組織解析というような, わずかな組成の制御が要求される一般に困難な実験であっても精度良く行うことができます。

私はこれまでに, Fe基, Ni基, Ti基合金などの組成傾斜試料の組織を観察してきましたが, ここでその一例を紹介したいと思います。組成傾斜試料を用いる実験手法は狭い組成範囲で生じる現象を捉えるのに好都合な方法であることを述べましたが, その好例を以下に記します。図2はA. Lasserreら⁽¹⁾が示したNi-Mn合金におけるNi-20~30 at%Mnの組成範囲の状態図です。これより, 1 at%程度の組成幅でA1不規則相(NiとMnがfcc格子の格子点をランダムに占有した状態)とL1₂規則相(NiとMnがfcc格子の面心位置と隅位置をそれぞれ優先的に占有した状態)との2相領域が存在していることが分ります。もし, 均一な組成を有する試料を用い, その2相領域内で生じる現象の組成依存性を明らかにしようとする, 大変困難な実験になると予想されます。一方, 組成傾斜試料を用いた場合には, 図3に示すようにその狭い組成範囲の現象も見逃すことなく捉えることができます。図3は, Ni-Mn合金組成傾斜試料を773 Kにて時効処理した際のNi-25~26 at%Mn付近の組織を示しています。写真左から右へMnの濃度が高くなっています。写真はL1₂規則相の規則格子反射を用いた暗視野像であり, 白く光っているところがL1₂規則相を示しています。各領域の組織をもう少し詳しく見るために, 図3中の(a)~(d)の矢印で示した領域の拡大写真を図4に示します。図4(a)では不規則相であるA1相のみですが, 図4(b)ではA1+L1₂の2相組織となっています。図4(c)もA1+L1₂の2相組織ですが, 図4(b)よりL1₂相の体積分率が高くなっていることが分ります。さらにA1相とL1₂相間のミスフィットによる弾性拘束のために, L1₂相の粒子が立方体状で(100)面配向する傾向にあることも分ります。図

図2 Ni-Mn合金状態図。

4(d)の領域は $L1_2$ 単相領域であり、ここで黒く見えている部分はA1不規則相ではなく逆位相境界と考えられます。そのことは、この領域で黒く見えている部分に図4(c)に見られるような配向性がないことから判別できます。以上のように、組成傾斜試料を用いることにより、組成にしてわずか1 at%程度の組成範囲にある(A1+ $L1_2$)2相領域の組織変化の全体像を見逃すことなく捉えることができます。このように、組成傾斜試料を用いた方法は、数原子濃度の組成の変化で組織が大きく変わってしまうような場合であっても、組織変化を見逃すことなく捉えることが可能な実験手法であることが分ります。これをたとえて言うならば、広い海に出て、釣竿一本で魚を捕まえることと、網で一気に魚を捕まえることとの違いぐらい大きな差があるといえます。しかし、組成傾斜試料を用いる場合、ある組成で生じた組織が他の組成の組織形成に影響を及ぼす可能性があることには注意が必要です。このような組成傾斜試料を用いることにより生じる問題

については、特に組織の変化が拡散変態により生じる場合において検討しております⁽²⁾。しかし、無拡散変態やベイナイト変態に関しては試料中の組成傾斜の存在がどの程度それらの変態過程に影響を与えるか定量的に明らかにされていません。その点については現在検討を始めたところです。

私は博士号取得後、助手として大学で働き始めた後に、上記の組成傾斜試料を用いた実験手法だけではなく、均一組成を有する試料を用いて、2相ステンレス鋼、ボロン鋼、Al-Li合金やV合金、さらに、生体用Ti合金などの組織解析を行ってきました。生体用Ti合金としては、Ti-10Zr合金、Ti-13Zr-13Nb合金やTi-15Zr-4Nb-4Ta合金の組織解析を行っていますが、最近では、それらTi合金にハイドロキシアパタイト(HAp)を被覆した材料のTi/HAp界面構造の解析を行っています。さらに、積層セラミックスコンデンサーの積層膜の構造解析なども始めるようになり、金属材料のみならず無機材料の組織も解析するようになってきました。こ

図3 透過型電子顕微鏡によるNi-Mn合金組成傾斜試料の組織観察： $L1_2$ 規則格子反射を用いた暗視野像。

図4 図3における(a)～(d)の領域の拡大写真。

のように様々な材料の組織解析ができるようになってきたのは、間違いなく多くの方の支援があったからだと思っています。それらの支援に報いるようにいっそうの努力を続けてゆきたいと思っています。

4. 今後の研究

今後の研究としては、二つの大きな流れを考えています。ひとつは、これまで行ってきたように、様々な合金の組織解析を地道に続けて行き、相変態の分野において未解決な問題を明らかにしてゆきたいと思っています。もうひとつは、金属材料と無機材料および有機材料とを高度に融合させ、お互いの材料の良い性質を併せ持ち、さらに単独では持ち得ない機能性を有した高機能な金属材料の開発を考えています。それには、それら異種材料間に形成される組織を詳しく解析する必要があります。異種材料間の界面構造解析および機械的・電気的特性との相関などの解明に力を注いで行きたいと考えています。

ところで、少々話題がずれてしまいますが、若手研究者の方が犯しやすい失敗(私もそのような失敗を経験しました)について、ここで述べたいと思います。それは、「論文作成より実験することを優先してしまう」ということです。そのことを意識していなくても、「論文を書く時間より実験する時間を優先」させていれば同じことです。例えば、本稿で紹介した組成傾斜試料を用いて Ni-Mn 合金の $A1 \leftrightarrow L1_2$ 相境界近傍の組織解析を行った実験結果は全く論文にしています。他にも多くの合金系で実験を行ってきたにもかかわらず、論文にしていないデータが山ほどあります。論文を書くという作業は大変時間ととられてしまう作業であり、論文を書くためには単に実験データをまとめるということだけでは足りず、多くの参考文献をよく読み、自分の実験結果を深く考察する必要があります。そのため多くの時間が当然かかるのです。時には、実験時間より論文作成時間のほうが何倍もかかることがあります。若手研究者が陥りやすいこの「研究」=「実験」という誤認識には、常に気をつけるべきだと痛感しています。最近私は、「研究」=「実験」+「論文」と認識して、実験のみしていても研究をしていることにはならないと考えています。私は最近になってようやく論文を書くよう努力し始めましたが、論文を書くことが結局は研究を大きく進めていることを実感しています。これからも実験結果を積極的に論文にしてゆき、多くの方のご批判を受けて研究を発展させていきたいと考えています。

5. 材料組織学発展のために

私は小学校のころ、金属とは金色、銀色、銅色の物体で、磨くと光沢を示すものだという認識しかありませんでした。したがって、釘と100円玉は同じ銀色金属であると思っていました。中学・高校へと進むに従い、授業で金属元素にはいろいろな種類があり、性質も異なるということは教わったも

の、合金化や熱処理による材料の特性変化という概念はなく、Al と Al 合金は大して変わらないものだろうと思っていました。したがってその当時、飛行機の部品には Al 合金が使われていると知ったとき、なんだ1円玉と同じかと思い、また、ステンレスはなぜだか錆びない不思議な鉄という認識ぐらいしかありませんでした。そんな私が材料系の学科をもつ大学に進もうと思ったきっかけは、ちょうど高校生のときにセラミックス超伝導がブームとなっており、それを勉強してみたいと思ったからです。ところが、大学1年生ではほとんど材料の講義はなく、2,3年になりようやく相変態論や転位論の講義があったものの、実際の材料との関連がピンとこないまま大学の4年生になってしまいました。幸運なことに私が卒業研究を行うために所属した研究室は相変態とくに材料組織に関して実験・理論の両面から深く追究しており、透過型電子顕微鏡でいろいろな材料の組織を自分の目で観察するという機会を持つことができました。それにより、3年生までに得た座学と実際の材料との関係がはっきりと理解できるようになりました。大学で教える立場となった今、私はこの経験を早く学生に与えたいと思い、学部3年生向けの学生実験ならびに修士1年生向けの学生実験において、Fe 合金や Ti 合金の熱処理による組織変化を題材として採り上げ、受講生には熱力学的考察(Thermo-Calc による状態図計算など)と簡単な機械試験の後に、透過型電子顕微鏡による組織観察をしてもらっています。これからも座学と実際の材料中の組織との対応や材料の性質との相関について学生諸子が理解してもらえるように努力していきたいと思っています。私は、まだまだ自分自身の育成に手を焼いているところでありますが、後継者育成ということも考えて研究者ならびに教育者としての自分に磨きをかけて、少しでも材料組織学の発展に貢献したいと思っています。

文 献

- (1) A. Lasserre, F. Reynaud and P. Coulomb: Scr. Metall., **12**(1978), 715-720.
- (2) 小林千悟, 小山敏幸, 宮崎 亨: 日本金属学会誌, **62**(1998), 648-652.

略 語

TEM: transmission electron microscope, 透過型電子顕微鏡
bcc: body-centered cubic, 体心立方
fcc: face-centered cubic, 面心立方

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
小林千悟
1998年 名古屋工業大学大学院工学研究科博士後期課程修了
1998年 愛媛大学工学部機能材料工学科助手
2003年 愛媛大学工学部機能材料工学科講師, 現在に至る
専門分野: 材料組織学
チタン合金や鉄鋼材料中の微細組織を透過型電子顕微鏡法等を利用して解析し、相変態に伴う組織変化の解明を行っている。最近では、金属と生体活性セラミックス皮膜との接界面組織にも注目し研究を行っている。
★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★