

3DP 特異界面のナノ構造とその力学挙動

江草大佑¹⁾ Chen Han²⁾ Li Zehao¹⁾
佐々木泰祐³⁾,²⁾* 阿部英司⁴⁾,³⁾*

1. はじめに

近年、新しい種類の構造材料としてハイエントロピー合金 (HEA) が注目を集めている。HEA は典型的には 5 種類以上の元素から構成される合金であり、高い混合エントロピーに起因した固溶状態の形成により、優れた特性を発現すると期待されている⁽¹⁾⁻⁽³⁾。特に、中野ら⁽⁴⁾によって報告されている Ti-Zr-Nb-Ta-Mo 合金は、生体為害性元素を含まないことから生体利用を目的とした HEA 材料 (BioHEA) として注目されており、種々の合金系が提案されている⁽⁵⁾⁻⁽⁸⁾。BioHEA は既存の生体利用金属材料と比較して遜色のない機械的特性および生体親和性を有するが、一般的な鋳造法で作製した場合には偏析に起因する相分離傾向を示し、HEA に期待される均一固溶状態は実現されていない。生体材料としての BioHEA の特性向上を実現するために、相分離傾向を抑制する合金設計およびプロセス開発が検討されている。中でも Additive manufacturing (AM) の一種である laser powder bed fusion (L-PBF) 法の適用は均一固溶状態を実現する組織制御手法として期待されている。L-PBF 法は金属原料粉末に対してレーザー照射により選択的に溶融・凝固させ、凝固領域を積層することにより三次元的な造形を実現する AM 手法であり、凝固時の冷却速度が最大で $10^5 \sim 10^7$ K/s に到達するという特徴を有する⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。L-PBF 法を適用した BioHEA は相分離傾向の抑制によりミクロスケールでほぼ均一な組織を呈すると共に、鋳造法により作製した BioHEA と比較して優れた機械的特性および生体適合性を示す

ことが報告されている⁽¹¹⁾⁻⁽¹³⁾。この特性向上は均一固溶状態の形成に由来するとされているが、その詳細なメカニズムは明らかとなっていない。近年の研究より一部の HEA 合金では原子スケールでの短距離化学秩序や転位への元素偏析などの微視的不均一構造の存在が示唆されている⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾。本解説では L-PBF 法を適用した BioHEA を対象として、電子顕微鏡法を主とした微細組織調査により見出した特異な界面構造および相分離挙動について紹介する。

2. L-PBF 法を適用した BioHEA のミクロ組織

本解説では $(\text{TiZr})_{1.4}(\text{NbTaMo})_{0.6}$ の組成とした BioHEA 粉末に対して L-PBF 法による積層造形を施した試料を対象とした微視組織解析結果を述べる。プロセス詳細については既報を参照頂きたい⁽¹¹⁾。図 1(a) に造形方向に対して垂直な断面 (YZ 断面) より取得した SEM 反射電子像を示す。特徴的な鱗状の界面が観察されるが、これはレーザー走査時に形成された溶融池形状に対応している。溶融池近傍の拡大図を図 1(b) に示すが、溶融池界面から離れた領域では造形方向に伸長した柱状晶組織、界面近傍では微細な等軸粒組織を呈しており、バイモーダルな組織を有している。一般に AM により作製された HEA は、溶融池内の急速な溶融・凝固に起因した特徴的な微細組織を形成する。L-PBF 法を適用した場合、溶融池内の温度勾配および冷却速度が組織形成過程に影響を及ぼすことが報告されている⁽¹⁶⁾。観察されたミクロ組織の形成過程については、柱状晶領域の場合には溶融池内での温度勾配に沿って凝固が進展し、デンドライト成長に

* 東京大学大学院工学系研究科；1) 助教，2) ポスドク，3) 講師，4) 教授 (〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1)

** 物質・材料研究機構 磁性・スピントロニクス材料研究センター ナノ組織解析グループ；1) ポスドク，2) グループリーダー，3) 招聘研究員

Nanostructure of 3DP Unique Boundary and Its Mechanical Behavior; Daisuke Egusa*, Han Chen*, Zehao Li**, Taisuke Sasaki*** and Eiji Abe*** (*Graduate School of Engineering, The University of Tokyo, Tokyo. **Research Center for Magnetic and Spintronic Materials, National Institute for Materials Science, Tsukuba)

Keywords: high entropy alloys, BioHEA, additive manufacturing, laser powder bed fusion, electron microscopy, thermodynamical calculations, machine learning

2023年9月27日受理 [doi:10.2320/materia.63.42]

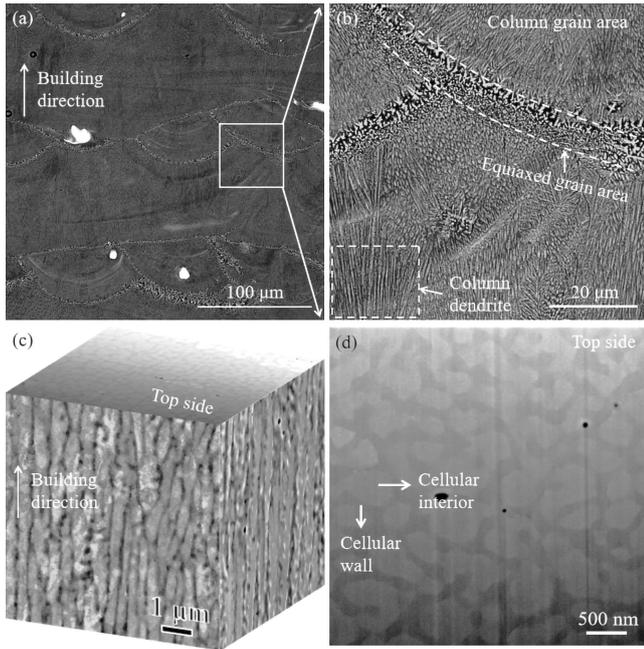


図1 L-PBF法により作製したTi-Nb-Ta-Zr-Mo HEAの微細組織：(a)造形方向に対して垂直な断面より取得したSEM反射電子像。(b)溶融池境界を含む領域の拡大像。(c)柱状晶領域に対応する模式的な三次元SEM反射電子像。(d)造形方向に平行な断面より取得したSEM反射電子像。矢印は像コントラストより推測されるセル壁とセル内の領域に対応。(a),(c)に示す白矢印は造形方向に相当。

より造形方向に伸長した組織を形成したと理解できる。また、溶融池界面近傍の等軸粒領域については、レーザー照射により一度凝固した領域が再溶融する際に、Nb・Mo・Taを多く含む高融点の領域が残存もしくは凝固中に析出し、核生成サイトとして働くことにより溶融池底部にて微細結晶粒組織を形成したと理解される⁽¹⁷⁾。実際の積層造形においては複数回のレーザー走査を施す際に、走査方向を調整する(スキャンストラテジー)ことにより凝固界面での優先結晶成長方位を変化させ、バルク造形体の集合組織を制御できることが報告されている⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾。本材料の場合、溶融池界面近傍に形成した等軸粒組織が凝固界面における結晶方位の引継ぎを阻害するため、柱状晶領域は造形方向にのみ<001>方位が配向し、その他の方向には無配向な集合組織を形成することが確認されている⁽¹¹⁾。溶融池内の柱状結晶粒領域より取得した三次元断面SEM反射電子像を図1(c)に示す。造形方向に垂直な断面では造形方向に伸長したデンドライト組織であるとともに、造形方向にはおよそ等軸のセル状組織であることが確認できる。セル組織の形態評価として、造形方向から取得した断面SEM反射電子像を図1(d)に示す。像コントラストの違いは局所的な組成の変化に対応しており、明暗がデンドライト組織におけるセルおよびセル壁に相当すると仮定すると、各領域の幅および面積率は、セル領域で幅400 nm程度かつ面積率57%、セル壁で幅200 nm程度かつ面積率43%と推定される。

SEM-EDSを用いて柱状晶領域より取得した元素マップを図2(a)に示す。Ti, Nb, Moはほぼ均一に分布している一方で、ZrとTaはわずかに偏析している。SEM反射電子

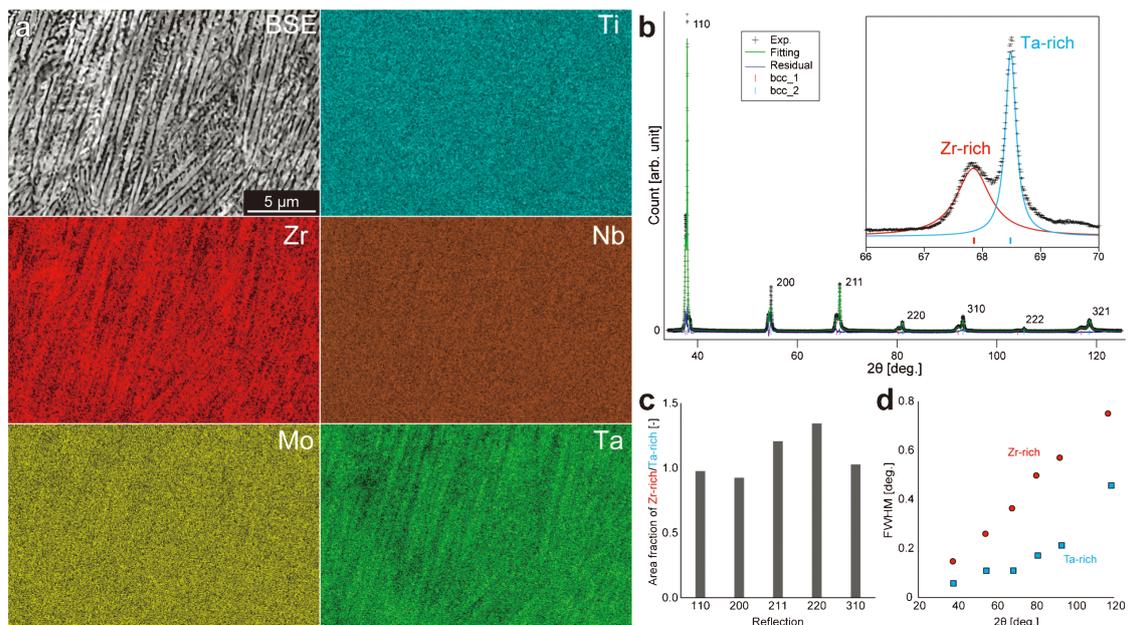


図2 (a)柱状晶領域の造形方向垂直断面より取得したSEM反射電子像およびSEM-EDSによる元素マップ。紙面上下方向が造形方向に相当。(b)バルク試料より測定したXRDプロファイルおよびリートベルト解析によるフィッティング結果。図内にbcc構造211反射近傍の拡大図を示す。偏析挙動に対応したピークの分裂が確認できる。(c)各反射におけるZr-rich領域/Ta-rich領域のピーク面積比率。(d)散乱角度に伴うZr-rich領域およびTa-rich領域に相当するピークの半値幅の推移。ピーク面積および半値幅の算出に際しては、ガウシアンによる2ピークフィッティングを用いた。(オンラインカラー)

像のコントラストとの対応から Zr はセル壁, Ta はセル内に濃化していることが確認でき, 偏析傾向が異なる. この合金系では凝固過程において, (Ti, Zr)-(Nb, Ta, Mo) 擬二元系で表現される相分離傾向を示すことが熱力学計算に基づいて報告されており⁽⁷⁾, 観察された偏析傾向に対応している. また, 観察領域での組成差はほぼ数 at% 程度であり, 既報⁽¹¹⁾と同様の結果であった. 一般的な casting プロセスにて作製した BioHEA ではマクロな相分離および 10 at% を超える組成変化が確認されており, L-PBF 法を用いた急速冷却により相分離傾向が抑制されたと考えられる.

このような相分離傾向がバルク試料全体においてどのように存在しているかについて X 線回折 (XRD) を用いて検討した (図 2(b)). XRD 計測に際してはヨハンソン型分光器により単色化した Cu K α 1 線を用いた. プロファイルを見ると主要なピークはすべて bcc 構造として同定され, その他の化合物等は形成されていないことが確認できる. また, 拡大図に示す 211 ピークよりピークの分裂が確認でき, わずかに格子定数の異なる 2 種類の bcc 相が形成していることがわかる. リートベルト解析⁽²⁰⁾を用いたフィッティングより, それぞれの bcc 相の格子定数は 0.338 nm および 0.335 nm と推定され, 約 0.8% の格子定数変化に相当した. 構成元素の金属原子半径を比較すると Zr > Ti \approx Nb \approx Ta > Mo であることから, セル壁に相当する Zr-rich 領域でわずかに格子が膨張した bcc 構造を取っていることが示唆される. 相分離傾向と格子定数変化の関係については後ほど詳細を述べる.

各 bcc 相のピーク形状を比較すると, Zr-rich 領域に相当する bcc 相ではピーク強度が低下しつつ, ピーク半値幅が増大している. ガウシアンフィッティングにより各 bcc 相に対してピーク面積比およびピーク半値幅を評価した結果を図 2(c), (d) に示す. ピーク面積比については, Zr-rich/Ta-rich 領域が 1 近傍を示していることから, 各相の体積率はおおよそ同程度であると考えられる. 一方で半値幅については, Zr-rich 領域に相当するピークで明瞭に広がっており, 散乱角度の増加に対してはほぼ線形に増加している. ピークブロードニングの要因としては一般に転位等の格子欠陥の寄与として説明され, 2 種類の bcc 相の内 Zr-rich 領域に優先的に欠陥・格子ひずみが蓄積していることが推測される. この点については STEM 観察結果と合わせて後述する. 興味深いことに, 観測された bcc 相はブロードニングを伴うものそれぞれほぼ単一の構造としてフィッティングされる. これは溶融池内の凝固における偏析現象が試料全体に渡ってほぼ同一の過程を経ていることを示唆している.

3. 柱状晶領域における界面分布

図 3(a) に dendrite 組織を呈する柱状晶を含む領域から SEM-EBSD により算出した IPF マップを, 図 3(b) に同領域における大角粒界 (黒線: 方位差 15 度以上) および小角粒界 (赤線: 方位差 2 度~15 度) の分布を示す. IPF マップは紙面奥行方向の結晶方位に対応している. IPF マップより

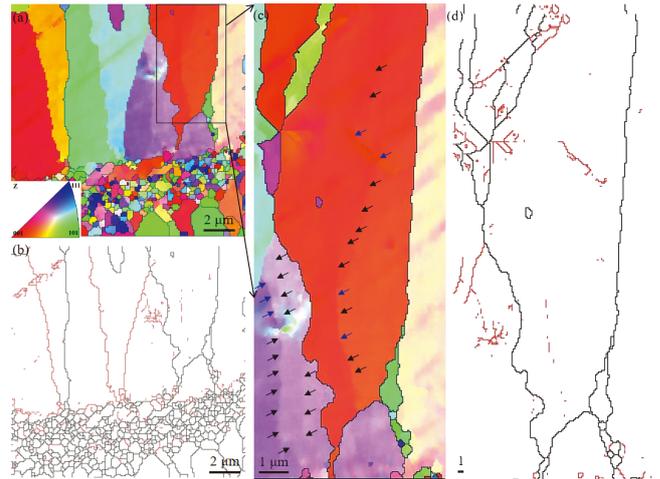


図 3 (a) 溶融池界面近傍の領域から取得した SEM-EBSD による IPF マップ. 造形方向は紙面上下方向, カラーリングにより示される結晶方位は紙面奥行き方向に相当. (b) (a) の領域における大角粒界 (黒線: 方位差 15 度以上) および小角粒界 (赤線: 方位差 2 度~15 度) の分布. (c), (d) (a) 内の四角領域に対応する IPF マップおよび結晶粒界分布図. (オンラインカラー)

柱状晶は伸長した結晶粒形状を呈しており, 造形方向には数十 μ m, 垂直方向には約 2.5 μ m 程度の幅を持つことが確認できる. また結晶粒内には造形方向に伸びた小角粒界が含まれている. 図 3(c), (d) 中に矢印で示す領域においては, IPF マップ中のグラデーションに対応する 2 度未満の方位差に相当すると考えられる亜粒界が確認できる. 微小方位差を有する界面の間隔は SEM-EDS 等で確認されたセル間隔とおおよそ対応しており, 偏析に対応するスケールで方位差を有する界面が導入されていることが示唆された. このような結晶方位差と重畳した偏析傾向を呈する微細組織の詳細については, STEM 法を用いて更に調査した.

図 4(a), (b) にはほぼ単一の結晶方位を有する柱状晶領域の造形方向より取得した高角環状暗視野 (HAADF) STEM 像および低角環状暗視野 (LAADF) STEM 像を示す. 環状検出器により検出される STEM 像のコントラストは散乱角度によって異なり, HAADF-STEM では原子番号に依存した Z コントラストを, LAADF-STEM 像では格子の乱れに相当するひずみコントラストを呈する⁽²¹⁾. HAADF-STEM 像に着目すると, 結晶粒内でわずかにコントラストが低下した領域が約 200 nm の幅で分布しており, SEM 反射電子像で観察されたセル壁に対応する. 同一領域から取得した LAADF-STEM 像より, 上記領域の界面近傍ではひずみの増大に相当するコントラストが多数確認される. 対応する領域から取得した原子分解能 STEM 像 (図 4(c)) より, このひずみコントラストは bcc 構造における刃状転位 ($b = 1/2 [111]$) として同定される. 上記結果より, SEM-EBSD により観察された小角粒界は転位により構成される亜粒界として解釈できる.

図 5(a)-(f) に図 4(a), (b) と同一領域から取得した

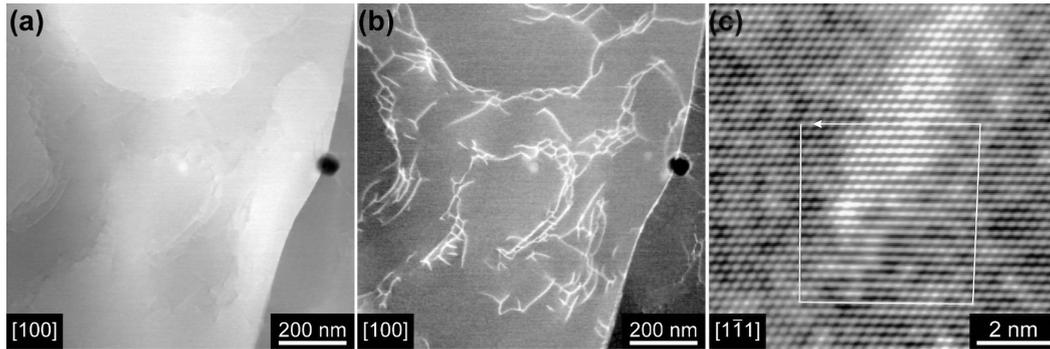


図4 (a), (b)造形方向より取得した柱状晶領域の HAADF-STEM 像および LAADF-STEM 像. (c)LAADF-STEM 像中のひずみコントラストを示す領域の原子分解能 STEM 像. 図中の白線はバーガース回路に相当.

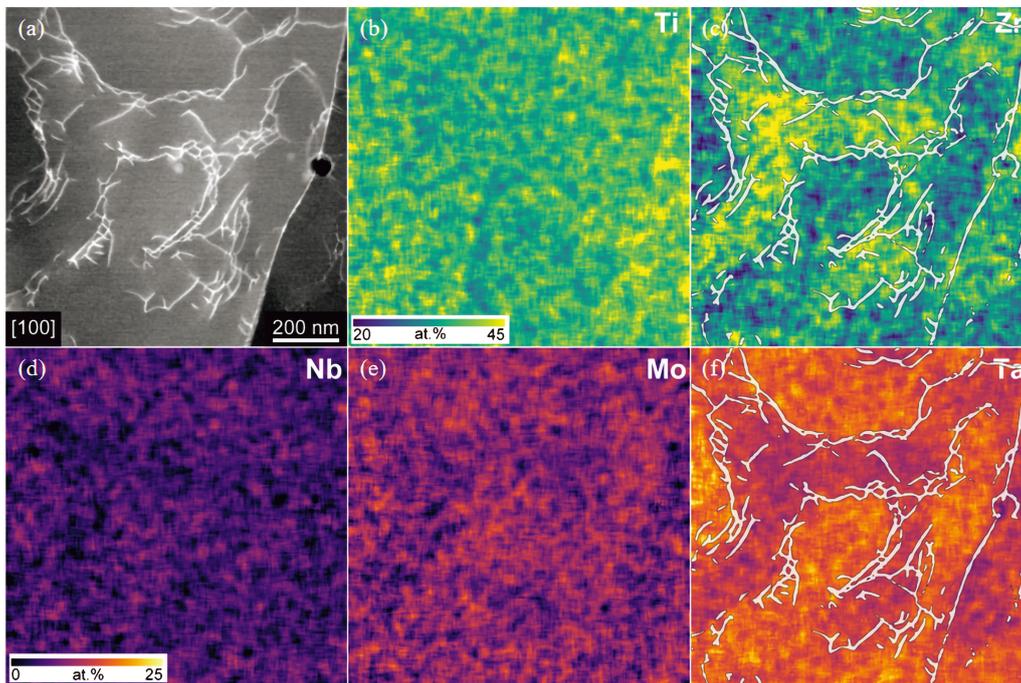


図5 STEM-EDSにより取得した柱状晶領域における元素マップ：(a)取得領域の LAADF-STEM 像, (b)-(f)Ti, Zr, Nb, Mo, Ta 元素マップ. 元素マップにおけるコントラストは Ti, Zr については(b), Nb, Ta, Mo については(d)に示す濃度スケールに対応する. (c), (f)では, LAADF-STEM 像で観察されるひずみコントラストが高い領域を白線として抽出し, 元素マップに重ね合わせた. (オンラインカラー)

LAADF-STEM 像および STEM-EDS による元素マップを示す. 元素マップを見ると, SEM-EDS と同様に Zr および Ta の偏析傾向が確認できるとともに, LAADF-STEM 像で観察される転位は偏析領域の境界近傍に存在していることが確認できる. また, 各領域の平均組成は Zr-rich 領域: $\text{Ti}_{37}\text{Zr}_{38}\text{Nb}_5\text{Ta}_{12}\text{Mo}_9$ (at%) および Ta-rich 領域 $\text{Ti}_{37}\text{Zr}_{31}\text{Nb}_6\text{Ta}_{16}\text{Mo}_{10}$ (at%) であり, SEM-EDS による観察結果と対応する. この結果は凝固時の偏析に起因して格子定数の異なる bcc 相が形成され, bcc 相間のひずみを緩和するために転位を伴う小角粒界が導入されたことを示唆している.

4. ミクロ相分離とひずみ分布

ランダム固溶状態の HEA の格子定数 a_{lat} については以下の予測式が提案されている⁽²²⁾.

$$a_{\text{lat}} \approx \frac{\sum_{i=1}^n a_{ii}^2 K_{ii} X_i}{\sum_{i=1}^n a_{ii} K_{ii} X_i}$$

a_{ii} , K_{ii} , X_i は元素 i の格子定数, 体積弾性率, 濃度[at%]に対応している. 第一原理計算による各元素の物性値(Materials Project⁽²³⁾)を参照し, STEM-EDS により推定した平均組成から各領域の格子定数を概算すると Zr-rich 領域: 0.340 nm, Ta-rich 領域: 0.337 nm となり, Zr-rich 領域では格子定数が約0.6%膨張すると推定される. 観察された相分離組織における格子定数変化について, STEM 像により

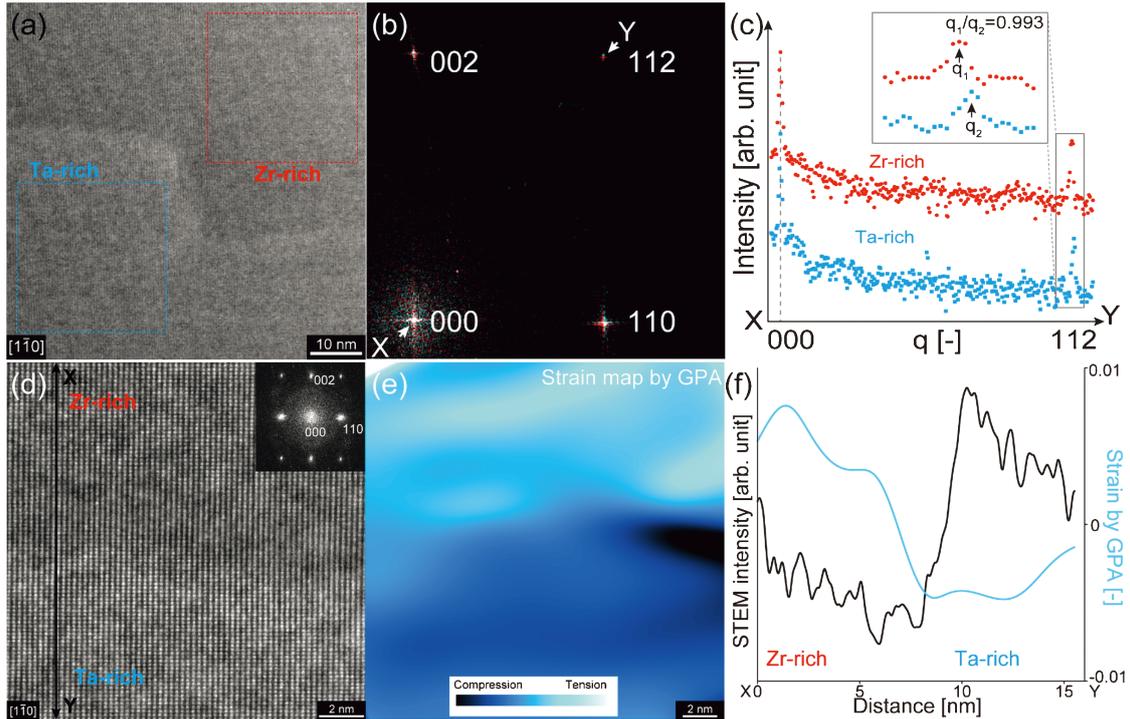


図6 (a)Zr-rich領域(上部)・Ta-rich領域(下部)の境界近傍より取得したHAADF-STEM像。(b)(a)中の点線で示す領域よりそれぞれ算出し、重ね合わせたFFTパターン。(c)(b)中のX-Y区間より取得した強度プロファイル。112反射近傍を图中拡大図に示す。(d)(a)中の境界近傍領域より取得した原子分解能HAADF-STEM像。(e)(d)の像よりGPAにより算出した境界に対して垂直方向のひずみ分布(ϵ_{yy})。(f)(d)中のX-Y区間より取得したSTEM像強度プロファイルおよび対応する領域のひずみプロファイル。(オンラインカラー)

検証した。

図6(a)に相境界を含む領域から $[1\bar{1}0]$ 入射にて取得したHAADF-STEM像を示す。原子番号が大きいTaを含む領域でHAADF-STEM像強度が上昇することから、画像上部がZr-rich領域、下部がTa-rich領域に対応する。像中に点線で示す領域よりそれぞれ算出した高速フーリエ変換(FFT)パターンを重ね合わせた結果を図6(b)に示す。パターン上のピーク位置は取得領域によって異なっており、赤色で示されるZr-rich領域に由来するピーク位置は逆空間上で000にわずかに近いことが確認できる。000および112に対応するピークを結ぶ線上で測定したFFTパターンの強度分布を図6(c)に示す。112ピーク位置がわずかに変化しており、Zr-rich領域のピーク位置はTa-rich領域と比較して逆空間上の距離で0.993倍であり、実空間に換算してZr-rich領域は約0.7%膨張していることが示される。この格子定数変化はXRDによる推定値および局所組成から推定した格子定数変化と良く一致しており、異なるスケールで観察される相分離傾向がほぼ単一の現象として捉えられることを示唆している。また、格子定数の異なるbcc相間のひずみ分布について、相境界近傍より取得した原子分解能STEM像により検討した(図6(d))。相境界を含むSTEM像に対して幾何位相解析(GPA)⁽²⁴⁾により算出したひずみ分布を図6(e)に示す。図内上部のZr-rich領域で格子の膨張、図内下部のTa-rich領域で格子の圧縮に相当するひずみが確認される。図6(f)に示すプロファイルより、同一領域におけるSTEM像強度

およびひずみの分布を比較すると、ひずみ分布の勾配が最も高い位置はSTEM像強度の変化に対して数nm程度ずれており、Zr-rich領域内に含まれている。この結果はbcc相境界において格子定数差を緩和する際に、Zr-rich領域が優先的に変形することを示唆している。

5. 機械学習および熱力学計算に基づく相分離過程の考察

XRDにおけるピーク半値幅および相境界近傍のひずみ解析により、格子定数の異なるbcc相のひずみ緩和が非対称に分布することが示唆された。本節ではSTEM観察結果への機械学習適用により相境界の詳細を検討するとともに、熱力学計算を用いた凝固時の偏析挙動解析により、相分離組織の形成過程を考察する。これまでの解析からbcc相境界を伴う柱状晶は3種類の領域、すなわちZr-rich領域・Ta-rich領域・相境界(Boundary)領域、に大別されると考えられる。図7(a)に相境界を交差する領域から取得したHAADF/LAADF-STEM像強度およびZr濃度のプロファイルを示す。HAADF-STEM像強度より、Zr-rich領域およびTa-rich領域がおおよそ識別できるとともに、LAADF-STEM像強度の上昇した領域がBoundary領域に相当する。3種類の領域を識別するために、強度プロファイルを取得した領域の実験データ(データ数2000点、STEM像強度2種類および元素濃度5種類)に対してk-means法($k=3$)による

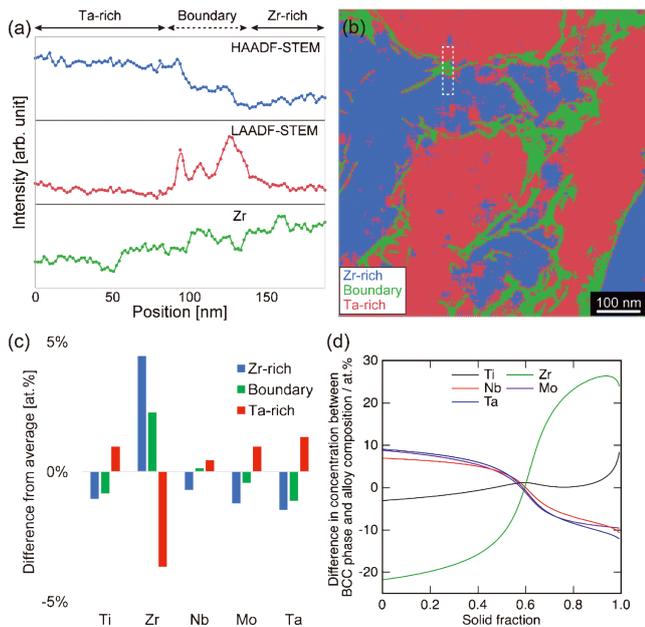


図7 (a) bcc 相境界を交差する領域から取得した HAADF/LAADF-STEM 像強度プロファイルおよび Zr 濃度分布. (b) クラスタリングにより推定した領域分布. 白点線で示す 10×100 nm の領域より (a) に示すプロファイルを取得した. (c) 3 種類の領域における平均組成からの変化量 (at%). (d) 熱力学計算により予測される凝固過程における偏析挙動. (オンラインカラー)

クラスタリングを実施し、各領域を識別するモデルを構築した。構築モデルより 3 領域の分布を可視化した結果を図 7 (b) に示す。各 bcc 領域が明瞭に分割されているとともに、相境界において 10 nm 程度の幅を有する Boundary 領域が確認できる。分割結果を用いて 3 領域における組成を推定し、平均組成との差分を算出した (図 7 (c))。Zr において領域間の組成差が最も顕著であるとともに、Zr-rich 領域と Boundary 領域がほぼ同様の組成を有していることが確認できる。すなわち Boundary 領域は Zr-rich 領域の一部に相当し、相境界近傍で緩和を担っていると考えられる。

また、相分離組織が形成される過程を理解するために、Scheil-Gulliver モデル⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾により凝固過程における偏析挙動の推移を推定した。本合金系の熱力学データについては Thermocalc ソフトウェア⁽²⁷⁾を参照した。凝固条件として冷却速度 10^8 K s^{-1} 、セル間隔 200 nm とした場合、本合金系では凝固組織は bcc 相のみが形成されることを確認した。図 7 (d) に凝固過程における固相体積率の変化に伴う bcc 相の組成変化を示す。凝固初期においては、Nb, Mo, Ta が濃化し、凝固の進展に伴って Zr が濃化する傾向が確認された。また Ti については凝固過程に伴う偏析は顕著ではない。Zr と Ta の組成線の交点を偏析挙動が変化する条件と仮定すると、固相体積率がおよそ 60% の時点が該当する。この結果は SEM 観察により推定したセルおよびセル壁の面積率におよそ一致している。上記結果より、凝固過程においては初期に Ta-rich 領域に対応するセルが形成された後に、Zr-rich 領域に対応するセル壁が形成したと考えられる。格子定数の

異なる領域が最終的に凝固組織を形成する際には、軟質な Zr-rich 領域が優先的に緩和し、転位により構成される微小方位差界面を導入する。本材料の特徴として、巨視的には均一な組織を形成しつつ、デンドライト組織および内包されるセル組織により高密度な界面の導入が挙げられる。ナノ～ミクロスケールにおよぶ階層的組織形成の要因としては、L-PBF 法に由来する急速凝固により多様なスケールでミクロな相分離現象が誘起されたためであると考えられる。

L-PBF 法により導入された微細組織が材料の力学挙動に及ぼす影響については、鉄鋼材料⁽²⁸⁾や HEA⁽²⁹⁾を対象とした先行研究が報告されており、急冷凝固により導入されたセル組織が高強度化に寄与することが示されている。高強度化のメカニズムとしては、微細セル組織の導入によってセル界面密度が増加するとともにセル壁に含まれる転位密度が増大し、降伏強度の向上をもたらしたと結論されている。本論文で述べた BioHEA についても、L-PBF 法を適用した材料では鋳造法により作製した材料と比較して降伏強度が著しく向上 ($1140 \text{ MPa} \rightarrow 1690 \text{ MPa}$) することが報告されており⁽¹¹⁾、ナノ界面構造を伴う微細組織の形成に起因すると考えられる。また本論文で紹介した相分離を伴う微細組織は、合金設計・プロセス条件の調整によって、相境界のサイズ・分布を制御することが期待でき、近年では相分離を伴うナノスケールセル組織を導入した Al 合金において既存材料を大幅に凌駕する疲労特性を発現する、といった事例⁽³⁰⁾も報告されている。

6. おわりに

L-PBF 法により造形した BioHEA を対象としてミクロ相分離およびナノ界面構造により特徴づけられる微細組織について概説した。AM プロセスにより導入される複雑な微細組織の解析において、観測スケールの異なる実験手法の組合せおよび広範なデータベースに基づく計算手法による検証の有効性を中心に紹介した。また、本材料において急速凝固により形成される階層的な組織は材料特性向上の手法として近年注目されており⁽³¹⁾、合金設計およびプロセス条件の制御により通常の凝固プロセスとは異なる新規材料の開発が期待される。

本研究の遂行に際しては、JST-CREST ナノ力学「カスタム力学機能制御学の構築 ～階層化異方性骨組織に学ぶ～」(Grant Number: JPMJCR2194)の支援を受けて実施された。また、一部の結果に関しては以下に示す方々に協力いただいた：富山大学 石本卓也教授 (XRD)、大阪大学 小泉雄一郎教授、奥川将行助教 (熱力学計算)。ここに改めて謝意を述べる。

