

金属ガラスのマイクロトライボロジー

愛知工大・工 高木 誠、井村 徹

東北大・金研 加藤秀実、井上明久

1. はじめに

金属ガラスはその構造に起因して高強度・高弾性などの機械特性を有している。また、金属ガラスは高いガラス形成能を有するためにバルク材の作製が可能であるうえ、過冷却液体領域で超塑性を示すことも明らかになっている。このようなユニークな特性を有する金属ガラスは、マイクロマシンをはじめ機械材料等としての幅広い応用が期待されている。

本研究では、金属ガラスをマイクロマシン等の機械材料として使用するうえで必要になる、マイクロトライボロジーを含むトライボロジー特性およびトライボロジー現象について、基礎的な知見を得ることを目的にした。そのために、Zr 基や Pt 基金属ガラスについて、トライボロジー特性の測定や構造変化の解析、摩擦プロセスのその場観察などを行った。

2. 研究経過

大気中で鋳造法により作製した $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Pd_{17.5}$ 金属ガラスバルク材、及び真空中で鋳造法により作製した同一組成のナノ結晶合金バルク材について、ピンオンディスク式摩耗試験によりトライボロジー特性を測定した。試験後の各試料について、摩耗面の EDS 元素分析及び低角 X 線回折を行い、摩擦に伴う組成変化及び構造変化を調べた。

また、単ロール法で作製した Zr 基及び Pt 基金属ガラス薄帯について、走査電子顕微鏡内に取り付けられた引掻き摩擦試験機を用いて、前記ピンオンディスク式摩耗試験よりも小さな荷重で引掻き摩擦試験を行い、摩擦プロセスをその場観察した。それにより生じた摩耗痕の EDS 元素分析も行った。

3. 研究成果

(1) Zr 基金属ガラスおよびナノ結晶合金のトライボロジー特性と構造変化

ピンオンディスク式摩耗試験により得られた摩擦距離 1000m、摩擦速度 0.1m/s における摩耗量は、荷重の増加 (max. 2kgf) に伴い徐々に増加し、 $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Pd_{17.5}$ 金属ガラスと同一組成のナノ結晶合金を比較すると、ナノ結晶合金の方が若干少なかった。これはナノ結晶合金の硬度が金属ガラスに比べて少し高いことが影響しているものと考えられる。試験後の各試料の摩耗面には相手材(SUJ2)の付着がほぼ同様に観察された。摩耗面の低角 X 線回折の結果、金属ガラス及びナノ結晶合金ともに摩耗試験前後で顕著な変化はなかったことから、摩擦に伴うアモルファス相の結晶化やナノ結晶の粗大化などの大きな構造変化は、この実験のレベルでは認められなかった。

(2) Zr 基及び Pt 基金属ガラスの引掻き摩擦プロセスのその場 SEM 観察結果

図 1(a)は SEM 内引掻き摩擦試験により摩耗プロセスをその場観察した SEM 像である。引掻き時の荷重は 15 g である。Pt 基金属ガラスにおいてはダイヤモンド針の移動に伴い金属ガラスが滑らかに削り取られて脱離し、摩耗していく様子が観察された。それに対して、Zr 基金属ガラスの場合には摩耗は見られるものの、削り取られて脱離した部分は観察されなかった。

図 1(b)は SEM 内引掻き摩擦試験を行うことにより生じた摩耗痕の SEM 像である。Pt 基金属ガラスの摩耗痕が滑らかな摩耗面になっているのに対し、Zr 基金属ガラスの摩耗痕には凹凸が見られ、摩擦により脱離したような付着物が観察される。その付着物は EDS 元素分析の結果から Zr の酸化物であり、摩擦に伴い剥離した酸化皮膜であると考えられる。

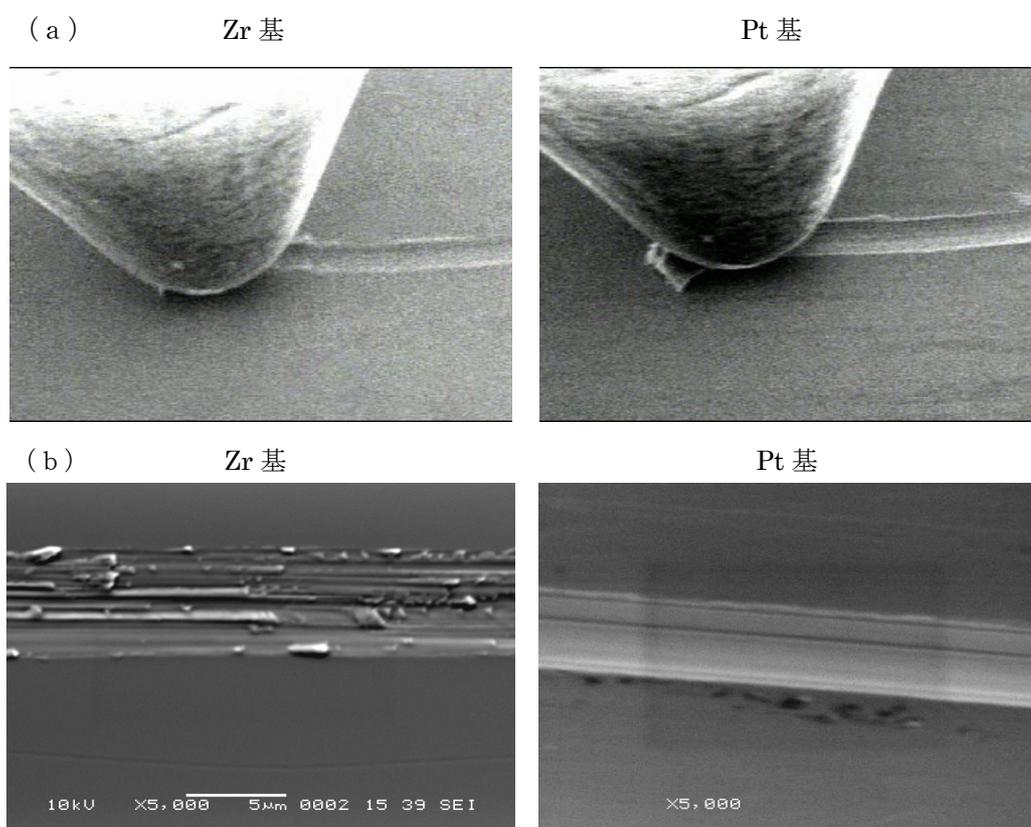


図 1. (a) 引掻き摩擦プロセスのその場 SEM 観察像

(b) 引掻き摩擦により生じた摩耗痕の SEM 像

4. まとめ

同一組成の Zr 基金属ガラス及びナノ結晶合金の耐摩耗性を比較すると、硬度の高い後者の方がわずかに優れていた。両者とも摩擦に伴う顕著な構造変化は認められなかった。

低荷重下で引掻き摩擦プロセスのその場 SEM 観察を行った結果、Pt 基金属ガラスでは滑らかな摩耗痕が生じ、Zr 基金属ガラスの摩耗痕には酸化物からなる凹凸や付着物が見られた。

薄膜希土類金属の水素化と物性変化

東大物性研・上床美也、辺土正人、小山和子、埼玉大工・酒井政道
東北大金研・横山昌樹、中森裕子、折茂慎一

1. はじめに

金属中に水素原子が侵入すると、(1) 超伝導、(2) 構造相転移、(3) 金属-絶縁体転移、(4) 磁気秩序の出現・消失などの、電子構造を反映した劇的な物性変化が生じることが報告されている。我々は、イットリウム (Y) およびセリウム (Ce) などの希土類 (R) についてその二水素化物 RH_2 および三水素化物 RH_3 を作成して薄膜 X 線回折および光学特性の評価解析を進めている。これまで両試料について、 RH_2 で金属、 RH_3 で半導体であることを確認し、さらに RH_3 を加圧することで僅かではあるが金属化 (半導体ギャップ消失) の傾向が現れることなどを明らかにしている。

本研究では、水素化が困難なサマリウム (Sm) 系希土類薄膜において $SmH_{2+\delta}$ および SmH_3 近傍の組成を得ることを目的として、その水素化条件の適正化や得られた試料の評価を進めた。

2. 研究経過

試料作成は、RF スパッタ装置を用いて Sm 系希土類薄膜 (240~315nm) を石英基板上に作成した。水素化は以下の2段階で行った。まず SmH_2 に関しては、希土類薄膜を 280~300℃の温度領域でアルゴン-水素混合ガス雰囲気中 (水素濃度 0.5~3.0%) にて水素化させた。さらに試料内部の水素量を増加させるために 20MPa 以上の水素ガス雰囲気中にて水素化させた。得られた試料については薄膜 X 線回折測定および水素定量分析を行った。

3. 研究成果

アルゴン-水素混合ガス雰囲気中の水素濃度や反応温度、焼成時間を変化させることにより、 $SmH_{2+\delta}$ の薄膜を作成することが可能となった。さらに、20MPa 以上の水素ガス雰囲気中にて水素化させたが、水素定量分析においては何れも $SmH_{2.2}$ 近傍の組成であった。これは、不均質な SmH_3 が熱力学的に不安定なために、容易に $SmH_{2+\delta}$ に変化しやすいことに起因するものと考えられる。そこで、均質な SmH_3 を得るため、水素化時の水素ガス雰囲気中の圧力をさらに上げることにしてその加圧装置を試作した。目標圧力は 300MPa であり、1 段目で加圧装置を用い 90MPa まで昇圧して、2 段目では内径 10mmφ の油圧駆動式ピストンシリンダー型加圧装置を用いた。本装置を用いることにより、液体窒素温度から 400℃程度までの温度範囲で多様な希土類薄膜の水素化が可能となり、今後、未解明な物性の評価が進むものと期待される。

4. まとめ

サマリウム (Sm) 系希土類薄膜において、二水素化物より内部の水素量を増加させた試料を得ることを目的として、その水素化条件の適正化や得られた試料の評価を進めた。アルゴン-水素混合ガス雰囲気中の水素濃度や反応温度、焼成時間を変化させることにより、 $SmH_{2.2}$ 近傍の薄膜を作成することが可能となった。今後の装置開発によって、 SmH_3 近傍の薄膜の合成も可能となると予測される。

5. 発表 (投稿) 論文

口頭発表 2 件、投稿論文作成中

新規合金型固体電解コンデンサーの開発

大阪府立大学 工学研究科 千星 聡, 坂東 宏一, 松本 慎司, 今野 豊彦

1. はじめに

近年の携帯電話、ノートパソコンに代表されるモバイル電子機器の小型化、高信頼性化などが図られる中で、固体電解コンデンサーの高性能化が求められている。固体電解コンデンサーの中でニオブコンデンサーはNbの化成皮膜 (Nb_2O_5) が高誘電率を示すことを利用したデバイスであり、化成皮膜の電気的特性はニオブコンデンサーの性能を決定付ける因子といえる。ここで、化成皮膜の特性は原料Nbの純度が大きく影響することが知られており、従来までのニオブコンデンサーの開発は原料Nb粉末の高純度化が主な手法の一つとされていた。この事実は原料Nbを適切に合金化することにより、さらに電気的特性の優れた化成皮膜を形成させ、高性能な特性を有する新規の固体電解コンデンサーの実現を示唆している。以上の発想から、Nbを適切に合金化させることにより、その化成皮膜の誘電率を向上させ、コンデンサー特性を改善することができると考え、本研究では、合金元素および添加量を系統的に変化させたNb合金に対して陽極酸化処理を施し、その試験体の誘電体特性および組織・構造を詳細に評価することを目的とした。得られた結果に基づいて、優れた電気的特性を具備する新規の合金型固体電解コンデンサーの開発を目指すとともに、固体電解コンデンサーの開発のための指導原理を確立していく。

2. 実験方法

Ti, ZrおよびN量が 0-15 at.%となるようなNb合金をアーク溶解法により作製した。次に、溶製後のNb合金を真空雰囲気下で 1500 °C、6 時間の均質化熱処理に供した。その後、合金を寸法 $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$ に切出した。さらに、化成皮膜を形成させるために合金片をリン酸 0.6 mass.%水溶液電解液中に浸含させ、温度を 60°C、化成電圧を 16V、化成時間を 7 時間とした陽極酸化処理を行い、コンデンサー試験体を得た。陽極酸化処理した試験体に関して、静電容量 (CV値) および漏れ電流 (LC値) を測定した。また、オージェ電子分光法 (AES : Auger electron spectroscopy, JEOL)、およびX線光電子分光法 (XPS : X-ray photoelectron spectroscopy, SSX-100) を用いて、酸化皮膜の構成元素の分布および化学結合状態を調査した。

3. 研究成果

純NbおよびNb-Ti合金、Nb-Zr合金、Nb-N合金に酸化皮膜を化成した試験体についてCV値、LC値を調べた。その結果をそれぞれ Fig. 1(a), (b)に示す。静電容量 (CV値) においては、純Nbを母相とした試験体ではCV値は約 $11.2 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ であり、既知のデータと概ね一致していた。純Nbと比較して、Nb-Ti合金ではTi添加量が 1-10 at.% とした試験体でCV値が向上し、Nb-15 at.% Ti合金の試験体では減少した。また、Nb-Zr合金ではNb-(1-7) at.% Zr合金の試験体で、Nb-N合金ではNb-10 at.%合金の試験体でCV値の向上がみとめられた。特に、Nb-7 at.% Zr合金を母相とした試験体では純Nbと比較して 1.5 倍ものCV値の増加が認められた。漏れ電流 (LC値) においては、純Nbでは約 $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ であり、Nb-Ti合金およびNb-Zr合金ではともに添加量が 1-7 at.% の範囲でLC値が低減された。Nb-N合金ではNb-10 at.%合金を母相とした試験体においてLC値は純Nbの 1/10 以下に抑制できた。

以上の結果より、CV値およびLC値は試験体の母相となるNb合金の組成により変化することが示された。これはNb合金の組成に依存して、陽極酸化処理により形成される化成皮膜の構造が変化するためであると考えられる。また、Nb-Ti合金およびNb-Zr合金では合金添加量が 1-7at.%、Nb-N合金ではN添加量が 10 at.% の合金を母相とした場合、純NbよりCV値およびLC値の優れた固体電解コンデンサーが作成可能であり、Nbを適切に合金化することにより新規固体電解コンデンサーの実現が期待できる。

4. まとめ

合金元素および添加量を系統的に変化させた種々のNb合金に化成皮膜を形成させて、その誘電体特性を評価した。本研究より、添加元素や添加量に依存して静電容量 (CV値) および漏れ電流 (LC値) は変化することが確認された。また、Nbに対する添加元素および添加量を最適に選択することにより、従来の製品より優れた特性を有する固体電解コンデンサーが実現可能であることも示唆された。今後はNb-Zr合金、Nb-N合金および他の合金系について誘電体特性を調べ、特性に及ぼす合金化の効果を系統化していく。さらに、合金に形成される化成皮膜の構造を詳細に調査することにより固体電解コンデンサーの開発に有益な基礎的知見を蓄積していく。

謝辞 本研究の遂行にあたりまして、オージェ電子分光分析およびX線光電子分光分析の測定・解析には附属新素材設計開発施設 村上義弘様、大津直史様の多大なご助力を賜りましたことに感謝いたします。

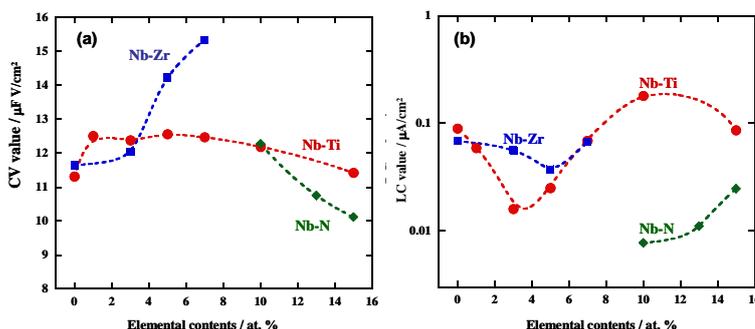


Fig. 1 (a)CV values and (b)LC values for the anodized Nb-Ti, Nb-Zr and Nb-N alloys.

Cr₂X 基ラーバス相金属間化合物の組織と力学特性

大阪府立大学大学院工学研究科 高杉 隆幸
東北大学金属材料研究所 花田 修治

1. はじめに

軽量にして安価な Cr 元素は他の多くの遷移金属元素 X と化合して Cr₂X からなるラーバス相を形成する。Cr₂X 相は高融点、軽量にして、高温高強度、耐酸化性に優れているために高温構造材料として優れた基本特性を有している。しかし、単相での使用の問題点の一つとして、低温靱性と加工性に多くの問題があることが指摘されているが、それらの本質的特徴は未だ明らかにされていない。本年度は、Cr₂Zr-Cr₂Ta 擬 2 元合金系において、低温変形能（低温靱性）に及ぼす合金（非化学量論組成や連続固溶体）効果を欠陥構造との関連において調査した。

2. 研究経過

- a) Cr₂Zr-Cr₂Ta 擬 2 元合金系の等温状態図を構築した。
- b) 合金挙動と欠陥構造を XRD や密度測定等により解析した。
- c) 室温での破壊靱性値をピッカース硬さ試験法に基づき、圧痕より発生伝播した亀裂長さより求めた。

3. 研究成果

Cr₂Zr-Cr₂Ta 擬 2 元合金系で展開するラーバス相は中間組成付近で組成幅の大幅な拡張が観察された。これらの相領域の拡張には、原子寸法 (R_A/R_B) 因子よりもむしろ荷電子濃度 (e/a) 因子に強い相関関係があることを観察した。また、拡張している非化学量論組成域では、anti-site 型構造欠陥に空孔型欠陥が複合していることを明らかにした。

低温破壊靱性値の非化学量論組成依存性は、化学量論組成よりずれるほど高い破壊靱性値が観察された。これらの結果より、ラーバス相金属間化合物の原子充填度が低減する合金化挙動をする時、低温破壊靱性値が改善され得ることを明らかにした。低温破壊靱性値の改善の指標として、従来提唱されている R_A/R_B や APF (atomic packing factor) のパラメータに代わって、シンクロシェアーによるせん断変形が期待できる最稠密面での局所的原子自由体積 (local atomic free volume) に基づくパラメータが有効であることを提案した。

4. まとめ

Cr₂Zr-Cr₂Ta 擬 2 元合金系の状態図を構築した。両擬 2 元合金系でラーバス相の拡張が中間組成域で観察された。低温破壊靱性値が両擬 2 元合金系で図られ、せん断変形が期待できる原子面上での局所的原子充填度の低減に帰せられた。

5. 発表論文

“Phase field and room-temperature mechanical properties of C15 Laves phase in Zr-Ta-Cr alloy system”, T. Ohta, Y. Kaneno, H. Inoue, S. Hanada and T. Takasugi, Metall. Mater. Transaction A. 36 (2005) 583-590. [Field number:1,9,20]