YBCO 系超電導線材用 Ni-W 配向基板の熱処理による組織変化と電熱特性

研究代表者名 一関工業高等専門学校・電気情報工学科・亀卦川尚子

研究分担者名

#### 東北大学・金属材料研究所・小林典男、村上義弘

1. はじめに

YBCO テープ線材の超電導層は、金属基板上に中間層を介して蒸着される。金属基板は線材の厚さの 殆どを占め、線材の機械的強度、電気的、熱的伝導度の支配的要因となる。従って、基板の特性を明ら かにすることは、超電導線材を用いた機器開発において必要不可欠である。我々は、すでに、Ni 多元合 金である Hastelloy について、ビッカース硬さ、低温熱伝導度、比熱、電気抵抗率の計測を行い、線材 製造工程の加熱環境がこれらの特性に与える影響を明らかにした。

Hastelloy 基板を用いて、優れた臨界密度特性、機械的特性を有する線材が開発されているが、一方で、 低コスト線材の開発も進められている。超電導層等の成膜工程で真空環境を必要としない MOD 法によ る作製では、Hastelloy に比べて安価で、圧延と熱処理の最適化によってそれ自体を配向させることので きる Ni-W 合金を基板として用いている。本研究では、3 at%と5 at%の W を含む Ni-W 配向基板につ いて、ビッカース硬さ、熱伝導度、比熱、電気抵抗率の計測を行い、Hastelloy との違いを評価した。

2. 研究経過

測定には、昭和電線で製作された厚さ 70µm、幅 5mm の鋳造テープを用いた。強圧延加工した Ni-W 合金テープの配向熱処理温度は 1100℃で、熱処理(BA)時間は 60 分または 20 分である。電気抵抗は冷凍 機を用いてヘリウムガス雰囲気冷却で、DC4 端子方で測

定し、熱伝導度測定は同じく冷凍機を用いて定情熱流法 で行った。比熱は、東北大学金属材料研究所の PPMS で 測定した。SEM で粒界を観察し、マイクロビッカース法 で硬さを計測した。これらの結果を、すでに得られてい る Hastelloy の値と比較し、評価した。

#### 3. 研究成果

図1に SEM による表面観察の結果を示す。W 濃度3 at%と5 at%の試料の結晶粒界の大きさは、どちらも数 +µm の程度である。面内配向度は6.5~6.9deg である [1]。

図2、3に、それぞれ、電気抵抗と熱伝導度の温度依存 性を、Hastelloy 圧延基板の結果とともに示す。Ni-W 基 板の電気抵抗率は、室温以下の温度領域で  $10~50 \mu \Omega cm$ であり、Hastelloy 基板が  $100 \mu \Omega cm$  以上であるのに比 べて、数倍小さくなっているのが分かる。特に、W 濃度 が3 at%、熱処理(BA)時間が 60 分の試料では、温度 20 K で  $15 \mu \Omega cm$  程度まで減少している。これを反映し て、熱伝導度は、多元合金である Hastlloy より高くなっ ている。W 濃度が 3 at%の試料では、室温で Hastlloy の約 4 倍大きい。図 4 に、比熱の測定結果を示す。Ni-W 配向基板と Hastelloy 基板は、ともに Ni 基合金であり、 その比熱の大きさに大きな差異は無いことが分かる。こ れらの実験結果は、Ni-W 配向基板は Hastelloy と同じ大 きな熱容量を有するとともに、高い電熱伝導特性を示し、





- 図 1. 結晶粒界の SEM 像。
  - (a) Ni-3at%W(BA20min)
  - (b) Ni-5at%W(BA20min)

クエンチ時の熱安定性の見地からは、 Hastelloy よりも優れた線材基板であると いうことができる。

マイクロビッカース法を用いて計測した W 濃度が 3 at%と 5 at%の試料の平均の硬 さは、それぞれ、140HV、160HV の程度 であった。これは Hastelloy が 400~ 500HV であるのに比べてかなり低い。

加熱環境のこれらの特性への影響を調べるために、試料を 400~850℃で短時間ア ニールして同様の測定を行ったが、顕著な 変化は、観測されなかった。Hastelloy で 観測されたような熱処理による組織変化が 存在すれば、これを線材硬度の強化に利用 できると期待されるが、そのためには、さ らに長時間熱処理した場合の効果や、圧延 の程度、BA との相関を明らかにしていく 必要がある。

4. まとめ

Ni-W 配向基板の電熱特性、硬さの測定、 SEM 観察を行い、その結果を、Hastelloy 基 板と比較検討した。Ni-W 基板の高い電気伝 導度、熱伝導度、大きな比熱は、Hstelloy に 勝っており、線材の熱的安定性に大きく寄与 する。しかしながら機械的強度が低い。短時 間の熱処理では、微細組織に変化は観測され ず、硬さに向上は見られなかった。

- 5. 参考文献
- [1] 高橋保夫他,昭和電線レビュー, Vol.57, No.1 (2007), P50-53



図 2. Hastelloy 基板と Ni-W 基板の電気抵抗



図 3. Hastelloy 基板と Ni-W 基板の熱伝導度



図 4. Hastelloy 基板と Ni-3 at%W の比熱

## 研究課題名

鉄中の炭素・窒素と置換型溶質原子の相互作用エネルギーの系統的評価

## 研究代表者名 大阪府立大学・工学研究科・沼倉 宏

#### 研究分担者名

### 大阪府立大学・大学院工学研究科・西田智哉,大阪府立大学・大学院工学研究科・森本 肇 東北大学・金属材料研究所・古原 忠,東北大学・金属材料研究所・宮本吾郎

1. はじめに

高純度極低炭素鋼・窒素鋼の組織と特性の制御において最も重要な因子は炭素・窒素と合金元素の相互作用 であり、これを定量的に特徴づけるパラメタ、すなわちこれらの溶質原子間の相互作用エネルギーを正確に評 価することが必要である.従来より融鉄およびッ鉄(オーステナイト)については多くの研究が行われており、 特に製鋼において最も重要となる融鉄中の相互作用については系統的なデータが得られているが、工業的に最 も重要な α鉄(フェライト)における相互作用に関しては研究報告も少なく、信頼できるデータは数例しかな い.本研究では、炭素(C)、窒素(N)と親和性の強いいくつかの 3d 遷移金属元素(M)について Fe-M 希薄合 金を作製し、α単相領域内における炭素・窒素それぞれの固溶度および力学緩和の測定を行う.これらの実験 によって炭素・窒素の固溶度および拡散挙動におよぼす添加元素 M の影響を調査し、統計熱力学モデルに基づ く解析によって M-C および M-N 原子間の相互作用エネルギーを求める.以上の方法により、実用鋼の材料設計 の指針となる基礎データを整備する.

#### 2. 研究経過

本研究では不純物の少ない鉄に微量の目的元素(置換型溶質,炭素あるいは窒素)を精密に制御して添加し た試料を作製することが重要となる.これを行う第一段階として,鉄試料を高純度化するために湿水素焼鈍を 行う必要がある.次に,試料中に残存している不純物の濃度を電気抵抗測定あるいは力学緩和測定により評価 するが,その際に侵入型不純物を確実に固溶とするために数百度で真空熱処理したのち急冷する必要がある. 今年度は,これらの処理に必要となる水素焼鈍装置(一定の分圧の水蒸気を含む水素気流中で試料を熱処理す る電気炉)および真空急冷装置(真空をやぶらずに高温から0℃に急冷する電気炉)を,沼倉と古原が以前共 同研究を行っていた際に用いていた主要部品をもとに再構築した.

#### 3. 研究成果

上述のように現在は試料作製のための装置構築の段階である.市販の純鉄を用いて試行し、水素焼鈍装置、真空急冷装置ともに必要な性能を有し、必要となる機能を果たすことを確認した.

4. まとめ

次年度はまず,試料作製の第二段階として必要となる,所定の濃度の炭素あるいは窒素を添加する気相浸炭 装置と気相窒化装置を再構築する.これらの装置が整備でき次第,微量の置換型溶質と炭素あるいは窒素を添 加した希薄合金試料を作製し,置換型溶質が炭素・窒素の固溶度と拡散係数に及ぼす影響を電気抵抗測定と力 学緩和実験により調べ,相互作用エネルギーを評価する予定である.

#### 骨のリモデリングに及ぼすインプラントデバイスの弾性率の影響

### 研究代表者名 名城大学・理工学部・服部友一

### 研究分担者名 東北大学・金属材料研究所・新家光雄,赤堀俊和,仲井正昭 大阪大学大学院・工学研究科・中野貴由

1. はじめに

近年,骨折固定用のデバイスには,高強度を有するステンレス鋼やチタン合金が使用されており,強固な初 期固定による早期の荷重支持を可能にしている.しかし,これら金属材料の弾性率は,一般に骨組織のそれと 比較して著しく大きいため,埋入時に周辺骨組織への力学的刺激が減少し,骨の萎縮や吸収を招く.我々は無 毒性および非アレルギー性元素から構成され,良好な強度-延性バランスおよび低弾性率を示す Ti-29Nb-13Ta-4.6%Zr 合金(TNTZ)を開発・研究してきた.本研究では,TNTZ,Ti-6Al-4V 合金(Ti64)お よび SUS316L ステンレス鋼(SUS)を用いて実験用骨接合プレートを作製後,それによる家兎脛骨骨折モデ ルの固定を行い,骨組織の反応を調査・検討した.

#### 2. 研究経過

TNTZ(E(弾性率)=58 GPa), Ti64(E=108 GPa), SUS(E=161 GPa)を用いて骨接合プレートと長さ 10 および 12 mm の螺子とを作製した.全身麻酔および無痛下にてニュージーランドホワイトラビット(雄, 3kg)の左脛骨に骨折モデルを作製し,鋸断部をプレートおよび螺子を用いて固定した.骨折部の転位を防ぐ ため,術後 3 週の免荷飼育後,通常飼育を行った.脛骨正面および側面のX線撮影を術後 2 週毎に 48 週まで 行った.48 週埋入後,TNTZおよびTi64 プレート埋入家兎の両脛骨を採取し包埋した.骨標本をプレートの 近位,中間位および遠位に分け,各部位から薄切標本を作製し,顕微 X 線画像を撮影後,光学顕微鏡を用い て観察した.

#### 3. 研究成果

術後 0 週での X 線撮影より、いずれのプレートも転位を起こすことなく鋸断部に固定されたことが確認さ れた.また、仮骨の形成は TNTZ および Ti64 プレートでは術後 2 週で,SUS プレートでは術後 1 週で確認 され、骨癒合は全てのプレートにおいて術後 4 週で確認された.さらに、骨折線の消失は TNTZ,Ti64 およ び SUS プレートにおいて,それぞれ術後 25 週,14 週および 11 週で確認され、術後最終週の 48 週では全て のプレートにおいて骨吸収が確認された.骨標本の観察により、Ti64 プレートでは皮質骨の菲薄化が認めら れ、特にプレート直下で著名であった.特に、中間位では菲薄化が著しく、僅かな骨組織が残存するのみであ った.TNTZ プレートにおいても皮質骨の菲薄化が認められたが、近位のプレート直下に海綿骨様の骨形成が 観察され、中間位および遠位では、髄腔内に細い骨組織が観察された.また、脛骨の外径拡大が観察された. 皮質骨の菲薄化は、諸家の報告と同様にプレートの設置により脛骨の力学的刺激が低減したためと考えられ る.このとき、プレート直下では骨膜の圧迫、血流の減少が合併し、骨組織の萎縮が特に進行したと考えられ る.TNTZ プレートにおける外形拡大は Ti64 プレートのそれと比較して著しく、新しい皮質骨の形成により 生じており、髄腔内に観察された骨組織は古い皮質骨の残存であることが確認された.異種プレート間の差異 は、力学的刺激の大きさと分布に影響を受けた結果であり、特に TNTZ プレートでは、相応の力学的刺激が 発生することにより、プレートが設置された環境に順応した骨のリモデリングが生じたと推測される.

4. まとめ

弾性率の異なる金属材料を用いて骨接合プレートを作成し、それを用いて家兎脛骨骨折モデルの固定を行い、骨組織の反応を調査したところ、低弾性率を有する TNTZ プレートは、ストレスシールディングを抑制し、適切な骨のリモデリングを促進することが明らかになった.

### 巨大ひずみ加工による水素貯蔵材料の創製

九州大学・工学研究院・堀田善治 東北大学・金属材料研究所・池田一貴、中森裕子、折茂慎一

1. はじめに

軽量な水素貯蔵金属として Mg や Ti が良く知られているが、室温付近での水素化反応は極めて遅く、一般 に Ni, Co, Fe などの遷移元素と合金化したり、ひずみを水素雰囲気下で導入して反応速度を高める試みがなさ れている。近年、断面形状が変化せずに大量にひずみが導入できる巨大ひずみ加工プロセスが考案され、既存 材料の力学特性が飛躍的に向上できることが示されている。代表的な形状不変加工プロセス法として高圧捻回

(High-Pressure Torsion: HPT) 法が知られている。粉末状でもバルク状でも大量にひずみが導入できること、操作が単純であること、導入ひずみ量を厳密に制御できることが特徴として挙げられる。本グループのこれまでの共同研究により、水素貯蔵特性を示さない MgNi<sub>2</sub>合金に HPT 法で巨大ひずみを付与することで、0.1mass%の水素貯蔵特性が現れることを示した[Y. Kusadome, K. Ikeda, Y. Nakamori, S. Orimo, Z. Horita, Scripta Materialia, 57, 751-753, (2007)]。本研究では、引続き MgNi<sub>2</sub>合金に HPT 加工を施し、水素貯蔵量をどの程度まで高めることができるのか、また、試料取扱いにどのような注意が必要かについて検討した。

### 2. 研究経過

HPT 加工は室温大気中で行い、2.8 GPa で 30 s 加圧してそのまま 1 rpm の速度で 10 回転させ、円盤状試料(直径 10 mm、厚さ 0.8 mm)を作製した。なお、HPT 試料は中心部にひずみが入りにくい状態にあることから中心部近傍を除き、粉末状にしてから水素化処理を行った。水素化処理はいずれの試料も 1.0 MPa の水素雰囲気のもと、373 K の温度で 10 h 行った。構造解析は XRD (X-ray Diffraction)で行うとともに、水素貯蔵特性評価のため、熱重量-示差熱分析(Thermo Gravimetric-Differential Thermal Analysis; TG-DTA)を行った。MgNi<sub>2</sub>粉末試料約 10 mg を Al 製または Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>製パンに秤量し、昇温速度 5.0 K/min で測定した。

図1は TG-DTA の結果で、試料 A では約 1.5mass%の重量減少が起こり、試料 B では約 0.2mass%の重量減少となっている。前者は HPT 加工後速やか(1日後)に分析した場合で、後者は6ヶ月後に分析した場合である。いずれの試料も HPT 加工は同一日に行い、水素化処理は TG-DTA 分析直前に行っていることから、HPT 加工後6ヶ月間保管中に変化が生じたものと思われる。図2は両試料の水素化処理前の X 線プロファイルである。両者に違いが見られなかったことから、HPT 加工後に回復など内部構造に変化が生じたとは考えにくい。試料保存は Ar 雰囲気中で行ったものの、酸化物の形成などが影響を及ぼしたものと考えられる。

#### 3. 研究成果・まとめ

一般に水素貯蔵性を示さない MgNi<sub>2</sub>でも、HPT 加工で巨大ひずみを付与することで、1.5mass%の水素貯蔵 性が出現することが確認された。ただし、HPT 加工後は経時変化することがあり、取扱いに注意が必要であ る。



## リチウム系ラーベス相化合物の水素化と in-situ X 線回折測定

# 研究代表者 三重大学・教育学部(物理)・牧原義一 研究分担者 東北大学・金属材料研究所・池田一貴, 折茂慎一

1. はじめに

燃料電池自動車やモバイル機器用の水素貯蔵材料として、水素吸蔵合金の研究が精力的に進められている。 我々はこれまでの研究から、軽量なカルシウム(Ca)とリチウム(Li)を主要構成元素として含み、水素吸 蔵放出が容易な「ラーベス相構造」を持つ CaLi2系金属間化合物が、軽量水素吸蔵合金としての高いポテンシ ャルを有することを見出した。

CaLi<sub>2</sub>は室温で 5~7 mass%の水素と反応するが、反応後は CaH<sub>2</sub>と LiH に分解する。同様に、CaMg<sub>2</sub>は 300℃で 5~6 mass%の水素と反応し、反応後は CaH<sub>2</sub>と MgH<sub>2</sub>に分解する。近年、寺下らは CaMg<sub>2</sub>の置換 型化合物である C14 相 (Cao.sLao.2)Mg2.2Nio.1が、室温で約 5mass%の水素を吸蔵し、吸蔵後も C14 相を保 持することを見出した。この化合物は、220℃で分解し、320℃から水素を分解放出した。吸蔵に伴う分解が 抑制された理由は、La 置換によりラーベス相 AB<sub>2</sub>の原子半径比 RA/RBの値が積層構造としての理想値 1.225 になり、構造が安定化するためと説明している。

本研究では、可逆的に水素を吸蔵放出する新規高容量水素吸蔵合金を見出すことを目的として、CaLi2を母合金とする新たな置換型ラーベス相化合物を系統的に作製するとともに、上記の CaMg2の例を指針として、原子半径比 R<sub>A</sub>/R<sub>B</sub>の値が 1.225 に近い CaLi2系の置換型化合物を作製して、その水素化特性の改善について調べた。

2. 研究経過

本研究では、アーク溶解により下記の CaLi<sub>2</sub> を母合金とする置換系ラーベス相化合物試料を作製し、XRD 測定および PCT 測定を行って、その結晶構造と水素化特性を明らかにした。

- (1)  $Ca(Li_{1-x} Ni_x)_2$ ; x=0.0\*, 0.1, 0.2, 0.5 (2)  $Ca(Li_{1-x} Mg_x)_2$ ; x=0.1\*, 0.2\*
- ③ (Ca<sub>1⋅x</sub> Y<sub>x</sub>)Li<sub>2</sub> ; x=0.1<sup>\*</sup>, 0.3<sup>\*</sup>• ④ Ca<sub>1⋅x</sub> Li<sub>2</sub> ; x=0.03<sup>\*</sup>•, 0.1<sup>\*</sup>
- 5  $(Ca_{1-x} La_x)Li_2 Ni_y$ ; x=0.2,y=0\*, x=0.2,y=0.1\*, x=0.5,y=0•

3. 研究成果

上記\*印の置換型化合物では単相 C14 相が,それ以外では混相が生成することが明らかになった。また,上 記<sup>●</sup>印の物質は,平均の原子半径比  $R_A/R_B$ の値が積層構造としての理想値 1.225 に近い化合物であり,  $Ca_{1x}$  Li<sub>2</sub>(x=0.1)では  $R_A/R_B$ =1.137,それ以外は 1.225 より大きな値となる。

作製した単相および混相系のすべての化合物が室温で 5~7mass%の多量の水素と反応するが,水素吸蔵後は CaH<sub>2</sub>, LiH などの金属水素化物に分解し,室温での可逆的な吸蔵放出反応は進行しないことが分かった(図 1)。また, CaLi<sub>2</sub>については,1回目の PCT 曲線測定後に,500℃で真空引きを行った後2回目の PCT 測定を行ったが,再水素吸蔵反応は観測されず,500℃における水素放出後の CaLi<sub>2</sub> 再結合反応は起こらなかった。

4. まとめ

本研究では、CaLi<sub>2</sub>を母合金とする新たな置 換系化合物群を系統的に合成し、その結晶構造 と水素化特性および水素吸蔵放出に伴う結晶 構造変化を明らかにした。今回作製した CaLi<sub>2</sub> 基の置換型化合物群では、可逆的に水素を吸蔵 放出する化合物を発見することはできなかっ たが、室温で 5~7mass%の多量の水素と反応 する新たな単相 C14 相化合物群を見出すこと ができた。今後は、今回の研究で得られた知見 をもとにしながら、さらに高周波溶解法やボー ル・ミル法による新たな化合物群の試料作製を 行って、可逆的に水素を吸蔵放出する可逆性を 有する高容量 Ca-Li 系水素吸蔵合金の探索と その水素化特性の研究を行う。



Zr 基金属ガラスの結晶化及び緩和過程における自由体積の挙動の陽電子消滅法による評価

## 研究代表者名 大阪府立大学・工学研究科・堀 史説

### 研究分担者名 大阪府立大学・工学研究科・石井顕人、福本由佳、岩瀬彰宏、 東北大学・金属材料研究所・今野豊彦

#### 1. はじめに

金属ガラスは比較的低温での熱処理によりアモルファス状態で構造緩和を生じ、さらに温度を上げることにより急激 に結晶化を起こすことが知られている。これらの構造変化に際して原子の緩和現象及び移動・結合は物性や機械的特 性に大きく寄与しているにもかかわらず、解明されていないことが多い。本研究ではこれらの過程における電子構造お よび原子構造の変化を各々陽電子消滅法と電子顕微鏡により解明していくことを目的とする。また金属ガラス中の自由 体積についての直接的な測定手法は殆どなく、空隙に敏感な陽電子消滅法を用いて緩和および結晶化における自 由体積の挙動の直接観察を試みる。

### 2. 研究経過

本年度は、Zr系の構造緩和の挙動を調べるために、単純な3元系組成のZr50Cu30Al20バルク金属ガラス を用いた。試料は東北大学金属材料研究所金属ガラスセンターの協力の下、提供いただいたものを使用した。 試料は切り出して示唆熱測定(DTS)ガラス転移点Tgを測定し、Tg以下での等温焼鈍による緩和実験を行 った。はじめに緩和前のバルク試料の自由体積について詳細な評価を行うために、陽電子消滅寿命測定法によ るデータから自由体積サイズ分布関数を求めるために、長時間の測定を行い寿命の分布関数を導いた。また、 焼鈍温度Ta=673K<Tgで1時間程度の緩和を行い、緩和後の陽電子寿命分布関数も同様に求め、緩和による 自由体積のサイズ分布の変化を調べた。また、緩和時の構造変化に対応する熱量変化を示唆熱測定により吟味 した。

## 3. 研究成果

陽電子消滅法による自由体積の分布関数を評価した結果、Zr3元系金属ガラスに内包する自由体積は~ 160psec 程度の陽電子寿命を示す空隙を主とした半値幅 psec のばらつきを持っていることがわかった。また、 自由体積の緩和には温度依存性が観察され、密度変化とよく一致することがわかった。一方、エンタルピー緩 和と自由体積の直接緩和の相関について現在検討中であるが、熱量測定にはまだまだ誤差が大きく精度の高い 測定を現在継続中である

4. まとめ

本年度は、金属ガラスに含まれる自由体積の直接観察による空隙分布とその緩和の温度依存性について評価した。これに対応しマクロな構造緩和現象を示すエンタルピー緩和との関連性について今後詳細に検討する。

### 水素雰囲気中で時効処理した導電性 Cu-Ti 合金の微細組織観察

大阪府立大学・工学研究科・千星 聡、西田 智哉、沼倉 宏 東北大学・金属材料研究所・今野 豊彦、佐藤 和久

#### 1. はじめに

電子機器産業において、半導体を支えるリードフレームや配線連結部分には高い導電性と強度をもつベリリ ウム銅(Cu-Be)合金が多用されている。しかし、Be は有毒で、また希少金属であるが故に高価なため、代 替材料の開発が求められている。その候補としてチタン銅(Cu-Ti)合金がある。この合金は溶体化後に時効 することによって力学的特性が向上し、強度や耐摩耗性は Cu-Be 合金と同等以上となる。一方で、導電率は 最大約 20% IACS(%IACS:純銅の導電率に対する比率)であり、Cu-Be 合金(30-40% IACS)に及ばない。 Cu-Ti 合金の導電率が低いのは、固溶 Ti による Cu 母相(Cu<sub>ss</sub>)の電気抵抗の上昇が大きいためである。最近、 Cu-Ti 合金を水素雰囲気中で時効すると、合金内に拡散した水素が固溶 Ti と反応して固溶 Ti 濃度が低くなり、 その結果、導電率が著しく向上することが見出された[1,2]。本手法により強度と導電性のバランスに優れた Cu-Ti 合金を開発できる可能性がある。本研究では Cu-3 at.% Ti 合金を水素雰囲気中で時効し、その力学的・ 電気的特性の変化、および微細組織変化を調査した。

#### 2. 研究経過

Fig. 1 に水素雰囲気中にて 673, 723, 773 K で時効した Cu-3at.% Ti 合金の導電率、ビッカース硬さを示す。比較 のため、真空中にて 773 K で時効した試料の特性も示す [3]。導電率は真空中で時効した合金では 18% IACS

(IACS: 純銅を基準にした導電率の割合)以下である が、水素雰囲気中の時効した合金はいずれも時効時間に ともない増加し、30 %IACS 以上となる。また、導電率 の向上は時効温度にともない促進する。硬さも時効によ って向上する。特に、673 K で時効したときには、最高 硬さ(Hv = 230)を示す合金で導電率は 32% IACS となる。 これは、競合材(Cu-Be 合金)に匹敵する特性である。

#### 3. 研究成果

Fig. 2 に、水素雰囲気中にて 673 K で 110 h 時効した試 料の TEM 明視野像 (Bright field image: BFI) および制限 視野回折パターン (Selected area diffraction pattern: SADP) を示す. 電子線入射方位は[001]である。SADP では母相 Cu 固溶体からの回折斑点に加えて、1/5 (420) 付近とそ れと等価な位置に Cu<sub>4</sub>Ti 相 (MoNi<sub>4</sub>型; I4/m、 a = 0.583nm、 c = 0.362 nm) に対応する超格子反射がみられる。 また、BFI では試料中に厚さ 1-3 nm、長さ 10 nm 程度の 大きさの縞状コントラストが試料全体に認められる。こ れは母相中に整合析出した Cu<sub>4</sub>Ti 相に起因するものであ



Fig. 1 (a) Electrical conductivity and (b) Vickers hardness of the specimens aged at 673, 723 and 773 K in the deuterium atmosphere of 0.08 MPa. The dashed lines show the value of as-quench alloy.

る。以上のような組織的特徴は、Cu-3 at。% Ti 合金を真空中で時効したときの初期段階の組織と類似している。

Fig. 3(a)は水素雰囲気中にて 673 K で 620 h 時効した試料の BFI である。電子線入射方位は[001]である。Fig. 3(a)では長さ 20-30 nm の縞状コントラストがほとんどの領域に、大きさが約 20 nm の角状コントラストが一部に認められる。縞状コントラストの領域で撮影した SADP(Fig. 3(b))では、母相(fcc、*a*=0.362 nm)からの回折斑点と Cu<sub>4</sub>Ti からの超格子反射がみられる。Fig. 3(c)は角状コントラストの領域で撮影した SADP である。この SADP は、母相による回折、TiH<sub>2</sub> (fcc、*a*=0.444 nm)による回折、TiH<sub>2</sub>による多重回折の重ね合わせと

して指数付けされる。すなわち、重水素雰囲気中で時効された試料では、 $Cu_4Ti$ 相に加えて $TiH_2$ が形成される。 $TiH_2$ 粒子の周囲約 50 nm には析出物のない領域が広がり、先行して形成されていた  $Cu_4Ti$ が $TiH_2$ に置き換わったことが推察される。

このように、水素雰囲気中で Cu-3 at.% Ti 合金を時効す ると、真空中での時効と同様に Cu<sub>4</sub>Ti が析出および成長す る。また、長時間時効すると TiH<sub>2</sub> も形成する。ここで、 温度 673 K 以上では水素は数分以内に試験片に均一拡散 するので、TiH<sub>2</sub>形成は水素の拡散律速ではなく、反応律速 で進行すると言える。つまり、TiH<sub>2</sub>は試料内に拡散した水 素と固溶 Ti あるいは Cu<sub>4</sub>Ti 相の Ti と反応によって形成し、 これにともなって先行して析出されている Cu<sub>4</sub>Ti が分解 し、同時に母相中の固溶 Ti 量の低減が促進される。

以上の研究成果より、Cu-3at.% Ti 合金の水素雰囲気中 の時効にともなう導電率および硬さの変化(Fig. 1)は次の ように説明できる。時効硬化曲線(Fig. 1(b))に関しては、 時効初期段階では水素雰囲気で時効した試料の組織は 真空中で時効した試料と同様なので、この段階での強 化機構は Cu4Ti による析出硬化である。時効温度が高 いほど Cu4Ti は粗大になるため最高硬さは低下する。 過時効段階では Cu4Ti は粗大化するとともに、一部の Cu4Ti は分解して TiH2粒子が形成する。ここで、TiH2 粒子も転位運動の障害となるため強化に寄与するが、 Fig. 4 に示されるように TiH2粒子は同試料内でみられ

る Cu<sub>4</sub>Ti 粒子と比較して数密度が低く、大きさは粗大



Fig. 2 (a) Bright field TEM image and (b) SAD pattern of a specimen aged at 673 K for 110 h in the deuterium atmosphere of 0.08 MPa viewed along  $[001]_{Cu}$  zone axis.



Fig. 3 (a): Bright field TEM image of a specimen aged at 673 K for 620 h in the deuterium atmosphere of 0.08 MPa viewed along  $[001]_{Cu}$  zone axis. (b) and (c): SAD patterns corresponding to the regions 'I' and 'II' in (a), respectively.

である。このため、TiH2粒子の析出よる強度増加は比較的小さいと考える。また、時効温度が高いほど Cu4Tiの粗大化、およびTiH2粒子の形成が促進されるため、硬さも低下する。一方、一般に時効析出型 合金の導電率は、析出相の体積分率が小さいため母相の導電率にほぼ等しい。母相(固溶体相)の抵抗率の 固溶元素による増分Δρは濃度 Gと次の関係にある。

## $\Delta \rho = A C_1 (1 - C_1) \tag{1}$

ここで、Aは溶媒物質と溶質原子に依存する定数で、Cuに Ti が固溶した場合ではAは 10×10<sup>\*8</sup>  $\Omega$ m/at.% と報告されている。このため、母相の導電率は固溶 Ti 量に依存する。水素雰囲気中で時効した試料で導電率 が向上するのは、 $Cu_4$ Ti および TiH<sub>2</sub>の析出により母相中の固溶 Ti 量が低下するためであると考える。

# 4. まとめ

溶体化した Cu-3at.% Ti 合金に対し、水素圧力 0.08 MPa の雰囲気中にて時効温度 673、723、773 K で時効し たときの組織を調査した。その結果、水素雰囲気中にて時効した場合には、時効初期段階では Cu<sub>4</sub>Ti が析出し、 その後には TiH<sub>2</sub> が形成し、母相中の固溶 Ti 量が効果的に低減されることを確認した。高強度・高導電性の Cu-Ti 合金を作製するには、合金を水素雰囲気中にて比較的低温度で時効することが有効である。

## [参考文献]

- 1. S. Semboshi and T.J. Konno: "Effects of Aging in Hydrogen Atmosphere on Electrical Conductivity of Cu-3 at.% Ti Alloy", *Journal of Materials Research*, 2008, Vol. 23, 473-477.
- S. Semboshi, T. Nishida, H. Numakura and T.J. Konno: "Microstructure, hardness and electrical conductivity of Cu-3 at.% Ti alloy aged in hydrogen atmosphere", *Journal of Japan Research Institute for Advanced Copper-based Materials and Technologies (J. JRI Cu)* (Japanese), 2008, Vol. 47, 165-170.
- 3. S. Semboshi, T. Nishida, H. Numakura, T.Al-Kassaab, and R. Kirchheim: "Effect of aging temperature on microstructure, hardness and electrical conductivity of Cu-3 at. % Ti alloy aged in a deuterium atmosphere", *Journal of Japan Research Institute for Advanced Copper-based Materials and Technologies (J. JRI Cu)* (Japanese), accepted.

ラスマルテンサイト組織形成におよぼすオーステナイト粒界の影響の解明

#### 研究代表者名

#### 島根大学・総合理工学部・森戸 茂一

1. はじめに

鉄鋼のラスマルテンサイトは高強度鋼に現れる非常に重要な組織である。最近ではフェライトとマルテンサイトを混在させた複合組織も利用されるようになり、その重要性が増している。従来、ラスマルテンサイトの 組織解析や生成については主に顕微鏡法によって解析が進められてきた。近年、マルテンサイトは結晶学的な 因子が組織に影響するというコンセプトの元、透過型電子顕微鏡法/菊池図形解析法(TEM/KP)や走査型電子 顕微鏡法/後方電子散乱図形解析法(SEM/EBSP)を使用した解析を行い、ラスマルテンサイトの結晶学籍特徴 を示すことに成功している。また、今までの知見を基に組織形成メカニズムについても研究を進めている。し かし、実際の組織は立体的であり、組織形成を知る上で組織の3次元的な解析が必要となっている。

本研究では、セクション法と SEM/EBSP 法を併用することによりラスマルテンサイトの生成初期を 3 次元 的に観察し、母相であるオーステナイトとの関係を明らかにすることを目的とする。また、複合組織から現れ るラスマルテンサイトについても解析を行い、最終的にマルテンサイトの組織形成因子を明らかにし、組織制 御の指針をつけることが目的である。

#### 2. 研究経過

本年度は低温保持により一部ラスマルテンサイト組織が現れる Fe-Ni-Mn 合金の等温ラスマルテンサイト を使い、ラスマルテンサイトのブロック組織形成について研究を行った。まず、二次元の SEM/EDSP 測定に より粒界より生成しているラスマルテンサイトを選択し、その組織と結晶方位を測定した。その後にシリアル セクショニングによりオーステナイト粒界性格とラスマルテンサイトの結晶方位関係を測定した。その結果を 解析してオーステナイト粒界から現れるラスマルテンサイトのバリアントの選択則を同定した。

#### 3. 研究成果

マルテンサイトが生じたオーステナイト粒の粒界と結晶方位を測定した結果、ブロックが焼鈍双晶から優先 的に成長していることが観察された。また、一つの粒界から現れるブロック内の結晶方位はほぼ同じであるこ とがわかった。この事は粒界や界面がラスのバリアントを選択している事を示している。次にバリアント選択 に強い影響を及ぼす因子を調べたところ、「ラスの成長方向と粒界面の成す角」,「マルテンサイト変態時の歪 が最大となる方向と粒界面もしくは反対側のオーステナイトのすべり系との角度」と「粒界を挟んだ両方のオ ーステナイトと K-S 方位関係を持つ」であることが分かった。それらの選択則はほぼ同じ頻度で現れており、 重なりも少ない。以上の結果から、等温マルテンサイトでは上記のバリアント選択則が有効であることが明ら かになった。しかし、以前報告者らは、優先的にラスが現れるオーステナイト粒界の性格を TEM/KP 法で2 面トレース解析しており、ランダム粒界かつ傾角境界においてラスが多く観察されていた。また、両方のオー ステナイトと K-S 方位関係を持つラスが優先的に現れる傾向はなく、今回の SEM/EBSP によるマクロな測定 結果と矛盾している。これは初期に生成したラスと成長したブロックが一致していない事を示しており、今後、 ブロックの成長過程観察を含めた解析を行う必要がある。

#### 4. まとめ

平成20年度の研究より以下のことが明らかになった。

- 1. ラスは傾角成分を強く持つオーステナイト粒界や焼鈍双晶の非双晶界面から生成する.
- 2. 粒界や界面はラスに対し、以下の条件を満たすバリアントが選択される傾向にある.
- a. ラスの成長方向と粒界面の成す角が小さくなる

b. マルテンサイト変態時の歪が最大となる方向と粒界面もしくは反対側のオーステナイトのすべり系との 角度が小さくなる

3. ブロックの成長に伴い、両方のオーステナイトと K-S 方位関係を持つラスが優先的に現れる