

金属ガラスにおける構造不均質性とガラス転移機構との相関解明

研究代表者名

京都大学・工学研究科・市坪 哲

研究分担者名

大阪大学・工学研究科・垂水 竜一
東北大学・金属材料研究所・加藤 秀実

1. はじめに

バルク金属ガラス(BMG)は、同程度の弾性率を有する結晶質材料と比較して約3倍の高強度を有し、かつ、高靱性・高弾性限という優れた機械的性質を有する一方で、融点の2/3程度の温度から出現する過冷却液体状態(つまり $T_g=2/3T_m$)では、kPa程度の低応力によって10,000%を越える大均一粘性流動変形やナノオーダーに達する超精密表面転写加工が可能であるため、新社会基盤材料として大きな注目を集めている。バルク金属ガラスは一般に、合金溶湯を深く過冷却してガラス相に凍結することによって得られるため、合金過冷却液体のガラス遷移機構を本質的に理解することは、金属ガラスの新規開発や、既存の金属ガラスの更なる大型化への大変重要な手掛かりとなる。本研究では、金属-金属系、および、金属-半金属系バルク金属ガラス内に生じる局所的な構造および組成的分布を精査することにより、合金過冷却液体がガラス固体に至るガラス転移メカニズムを解明することを主な目的とした。

2. 研究経過

ガラス遷移温度近傍の過冷却液体の粘性率の温度による変化は、ガラス遷移時に内在する局所的な構造・組成的分布やこれらの相互作用に大きく依存すると予想される。よって、バルク金属ガラスの粘性率の温度依存性を示すフラジリティ係数は、ガラス遷移時の局所的な構造・組織的分布とそれらの相互作用を表し、ガラス遷移機構を把握する重要な手掛かりを与える。そこで、まず種々の金属ガラスのガラス遷移温度付近の粘性率の温度依存性(フラジリティ係数)の測定をおこなった。また、X線非弾性散乱および超音波共鳴法によりフォノン音速および超音波音速の測定を行った。

3. 研究成果

Pd系ガラスはZr系のガラスに比べ相対的にフラジリティが高いことが確認された。また弾性率のポアソン比との相関を調べたところ、本研究で取り扱った金属ガラスにおいては、線形に近い相関があることがわかった。また、フォノン音速/超音波速度という比をとり、各種ガラスにおいて比較したところ、Pd系ガラスは1を超える傾向があることが明らかとなった。

4. まとめ

Pd系ガラスは、Zr系ガラスよりも弾性率の空間不均質性が強いと考えられる。また、ガラスのフラジリティと弾性不均質性との相関が見出されたので、今後その相関機構について考察する予定である。

高延性・高強度を有する侵入型元素添加生体用コバルトクロムモリブデン合金の開発

研究代表者名

東京医科歯科大学・生体材料工学研究所・野村直之

研究分担者名

埼玉工業大学・電子工学科・横山和史 下条雅幸

東京医科歯科大学・生体材料工学研究所・塙 隆夫 東北大学・金属材料研究所・千葉晶彦

1. はじめに

歯科用 Co-Cr-Mo 合金は延性に乏しいため、わずかな塑性変形によって破壊する場合がある。本合金に Ni を添加することにより延性は改善されるが、Ni は毒性があるためにその使用は好ましくない。ところが Ni を添加しない Co-Cr-Mo 合金の γ 相 (fcc) の積層欠陥エネルギーは低いことから、室温において ϵ 相 (hcp) が安定化され、Co-Cr-Mo 合金は塑性変形能が低下する。さらに鑄造時に形成するデンドライト界面には σ 相と呼ばれる Cr および Mo が濃化した化合物が偏析する。これらが原因となって本合金の塑性変形は著しく制限される。李らは Co-Cr-Mo 合金に N を添加することにより、室温において γ 相を安定化させ、 ϵ 相の形成を抑制することを報告している。その中で Co-Cr-Mo 合金中の N 濃度は、Cr 濃度が 33% 付近において N 濃度が最大となり、その組成周辺で本合金の強度と延性が大きく向上することを見出している。

本研究では、上記の報告より得られた Co-33Cr-5Mo-0.3N 合金の歯科応用を検討するため、その組織および機械特性の評価を行い、義歯床の鑄造を行った。

2. 研究経過

患者の歯形から作られた母模型を基とし、金属義歯床用の型を作製した。その後、反転・吸引・加圧方式鑄造試験機を用いて鑄造を行った。合金の組成は Co-33Cr-5Mo-0.3N とし、母合金は釜石生体材料研究所にて高周波溶解により作製したものをを用いた。溶解方式はセラミックヒータ加熱、アルゴンガス雰囲気中で鑄造した。

光学顕微鏡 (OM)、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて組織観察を行った。透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察には、合金を $\phi 3 \times 1$ mm のディスク状に切り出し、自動回転研磨機を用いて鏡面に仕上げた後、電解研磨を行った。電解研磨には、5% H_2SO_4 -95% CH_3OH 溶液を用い、電解電圧は 13 V、溶液温度は 0 °C とした。また、X線回折装置 (XRD) を用いて構成相の同定を行った。測定は CuK α 線を用いて行い、条件は管電圧 45.0 kV、管電流 40 mA、 $2\theta=25\sim 105^\circ$ の範囲とした。

3. 研究成果

図に Co-33Cr-5Mo-0.3N 合金を用いて作製した義歯床の概観図を示す。鑄造後の義歯床の細い部分やメッシュの部分にも金属は流れ込んでおり、鑄造性には問題のないことわかる。また ICP 発光分光分析により N 含有量を分析したところ 0.29% であり、母合金の組成 (0.29%) と変化は見られなかったことから、N を含有する Co-Cr-Mo 合金義歯床を鑄造することが可能であった。

光学顕微鏡では、鑄造特有の粗大なデンドライト組織が観察された。また、デンドライト界面には粒子状の介在物の存在が確認された。



図 窒素添加 Co-Cr-Mo 合金
義歯床の外観写真

4. まとめ

Co-33Cr-5Mo-0.3N 合金を出発原料とし、歯科用金属義歯床を作製することに成功した。メッシュやクラスプといった、複雑形状部にも湯が流れ込んでいることが確認された。本合金の組成変化は少なく、N が義歯床にも母合金の量と同等に含まれていることが確認された。本合金は典型的な鑄造組織を有しており、デンドライト界面には介在物が存在した。今後は引張試験による機械的特性の評価を行い、機械的特性と組織の関連について評価を行う予定である。