

研究課題名

放射性有機ヨウ素廃棄物を分解するための二酸化ルテニウム触媒超臨界水法の開発

研究代表者名

近畿大学 原子力研究所 杉山 亘

研究分担者名

東北大学 金属材料研究所 山村 朝雄
 東北大学 金属材料研究所 佐藤 伊佐務
 近畿大学 原子力研究所 橋本 憲吾
 近畿大学 原子力研究所 伊藤 哲夫

1. はじめに

現在、日本では約 50 基の原子力発電所が運転中である。これら原子力発電所で発生する低レベル放射性廃棄物は 200 L ドラム缶に充填され保管されているが、原子力発電所内の貯蔵容量には余裕がなく、有効な減容方法の開発が求められている。

その減容方法の一つとして、我々は二酸化ルテニウム触媒超臨界水法により、難燃性低レベル放射性廃棄物が有効であると考えている。この手法により、難燃性有機物はガス化することができ、放射性元素（鉄など）は固体として回収可能であることを明らかにした。一方、核分裂生成物の放射性ヨウ素は溶液中に残存することも明らかにした。現在でも、この問題を解明することはできなかったが、化学的に安定な有機ヨウ素の生成によるものと考えている。

2. 研究経過

超臨界水とは、臨界点（温度:374.2℃、圧力:22.1 MPa）を超えた高温高压の水である。この超臨界水の特徴は、分子運動が速いことによる物理的な活性が高いこと、並びに、水にも関わらず誘電率がアルコールなどの有機溶媒と同様の値であるため難燃性有機物を分解しやすいことである。しかし、超臨界水は前述の特徴を有するため、反応容器にも影響を与えること、すなわち、反応容器の腐食が懸念されている。このことについては、様々な研究がされているが、完全な結論に至っていない。

そこで、本研究で、我々は実用化に向けた反応容器の材質について検討を実施した。超臨界水反応容器の材料として検討される鉄基合金のステンレスの SUS304 及び SUS316、ニッケル基合金の Hastelloy C-22 及び Hastelloy C-276 試験片を様々な超臨界水処理後、引張試験を行い、その特性を評価した。

3. 研究成果

本研究では、内容積は 10 mL の超臨界水反応容器に試験片を投入後 3 mL の水溶液を添加し密封した。試験片の大きさは引張部幅 1.2 mm、引張部長さ 6.0 mm、引張部厚 0.5 mm である。反応温度は 450℃とし、難燃性有機物が十分に分解するとされる 30 分を反応時間とした。なお、水溶液については、難燃性有機物が分解するプロセスを簡単に模擬するため、水、炭酸水、炭酸水とエタノール(EtOH)の混合水溶液の 3 種類を用いた。超臨界水処理後の試験片について、引張試験機を用い 0.2 mm/min の条件で引張試験を実施し、それぞれの荷重-歪み曲線から、これら材料の特性を評価した。

今回の研究で用いた 4 種類の材料について、超臨界水処理後の特性を評価した結果、非処理の各材料に比べ靱性が低下していることがわかった。Hastelloy C-22 について、超臨界水処理後の引張試験の結果の局所伸び並びに全伸びの非処理に対する値の比を図 1 に示す。

この結果から、Hastelloy C-22 については、局所伸び並びに全伸びが低下していることがわかる。つまり、靱性が低下しているといえる。特に、炭酸水とエタノールの混合水溶液の条件では、局所伸びがほとんど観測されなかった。

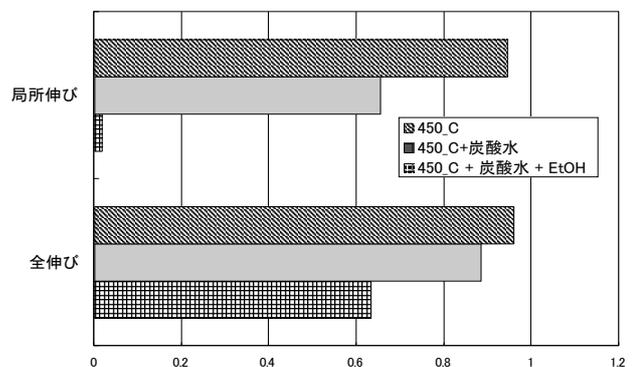


図 1 Hastelloy C-22 の局所伸び並びに全伸びの非処理に対する値の比

4. まとめ

炭酸水とエタノールの混合水溶液の処理後の Hastelloy C-22 については、腐食が大きく進んでいると考察される。

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・大学院工学研究科・沼倉 宏

研究分担者名

大阪府立大学・大学院工学研究科（博士前期課程学生）・森本 肇
大阪府立大学・大学院工学研究科（博士前期課程学生）・田中 友己
東北大学・金属材料研究所・古原 忠，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ータ，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 γ 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．前年度は，これらの処理に必要となる湿水素焼鈍装置（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（真空を保ったまま高温から0°Cに急冷する電気炉）を再構築し，市販の板状純鉄とを用いて湿水を焼鈍を試行して良好な結果を得た．

今年度は，大阪府立大学において，高純度電解鉄を素材としてアーク溶解によって純鉄および鉄-クロム希薄合金を溶製し，溝圧延と線引きによって線材を作製した．東北大学金属材料研究所において，これらに湿水素焼鈍を施した．また，浸炭・窒化装置を設計・製作して大阪府立大学に設置した．

3. 研究成果

溶製した材料には10 at. ppm程度の濃度の炭素・窒素が残存するが，平衡固溶度測定および力学スペクトロスコピー実験に用いる線材試料においても，湿水素焼鈍により1 at. ppm程度あるいはそれ以下に提言されることが，力学スペクトロスコピー実験および電気抵抗測定により確認された．

4. まとめ

試料の前処理は想定通り可能になった．浸炭・窒化装置の製作が遅れたが，次年度は湿水素焼鈍により不純物として出発材に含まれる炭素・窒素を除去した純鉄，鉄-クロム合金，鉄-シリコン合金，鉄-アルミニウム合金を作製し，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．

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

研究分担者名

島根大学・総合理工学研究科・酒井 翔大

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。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、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/EBSD)といった結晶学的な情報と顕微鏡法を組み合わせた観察ができるようになり、様々な組織が解析されている。この様な結晶学的な解析手法が確立したことにより、今まで不明であったラスマルテンサイトの組織形成に関する研究が進展している。一つはオーステナイト粒界から現れるマルテンサイトのバリエーション選択則についての研究で、もう一つはラスマルテンサイトの組織の解析である。共にラスマルテンサイトの組織形成を知る上で重要な知見であるが、ラスマルテンサイトは複雑な構造を持っており、解析も困難である場合が多い。また、粒界や組織は立体的なものであり、核生成サイトなどは三次元的に解釈する必要がある。

本研究では、セクション法と SEM/EBSD 法を併用することによりラスマルテンサイトを三次元的に観察し、組織の形成に関する知見を得ることを目的としている。

2. 研究経過

今年度は低炭素鋼ラスマルテンサイトの組織形成を調べるためにスケールの異なる二種類の組織の解析を行った。一つはブロックおよびパケットで、これらの組織とオーステナイト粒界との関係について三次元的に解析を行った。もう一つはラスマルテンサイトの最小構成単位であるラスで、ラスの形態およびその分布について解析を行った。使用した合金は Fe-0.2C-2Mn(mass%)で、三次元化は機械研磨および集束ビーム加工機(FIB)を用いたシリアルセクション法を用い、観察法は SEM および SEM/EBSD を用いた。

3. 研究成果

低炭素鋼ラスマルテンサイトの旧オーステナイト粒界とパケットについて解析を行ったところ、ほとんどのパケットは旧オーステナイト粒界と接続していることを確認した。二次元観察で旧オーステナイト粒内に存在しているように見られた微細なパケットも旧オーステナイト粒界から現れていることが明らかになった。また、旧オーステナイト粒界のエッジには複数の微細なパケットが存在しており、エッジがパケットの形成サイトであることが示唆される。ブロックは二次元観察では板状に観察されるが、個々のブロックが三次元的に入り組んだ網の目状であることが分かった。これは明らかに極低炭素鋼の場合と異なり、微量の炭素によって組織の形成が大きく変化することを示唆している。

ラスの周りに残留オーステナイトフィルムが存在していることを利用し、このフィルムを使ってラスの形状の三次元解析を行った。その結果、微細なラスの他に厚さ数 μm 程度の紡錘形に近い形状の組織が観察された。これらの組織は微細なユニットを含んでいた。この様な粗大な組織は透過型電子顕微鏡観察では観察しておらず、ラスの集団がこの様な組織を形成していると考えている。この組織については、残留オーステナイトフィルムの分布を含めた詳細な検討が必要である。

4. まとめ

本年度は低炭素鋼ラスマルテンサイトを用いた研究により以下のことが明らかになった。

1. パケットは旧オーステナイト粒界から生成している。
2. ブロックは単純な板状ではなく、パケット内でブロック同士が入り組んだ形態を持つ。

上記の研究の過程でマルテンサイトとベイナイトにおける組織の定義(パケットとブロック)が不十分であることが議論され、宮本助教によって共通の新しい組織(共通最密面グループとベイン格子対応グループ)の定義が提案された。

【研究報告書】

生体用チタン合金の開発

研究代表者名

新潟工科大学・機械制御システム工学科・村山洋之介

研究分担者名

東北大学・金属材料研究所・千葉晶彦

1. はじめに

純 Ti に Nb, Ta のような β 安定化元素を添加して得られる準安定 β Ti 合金は、 β 安定化元素量とともに、 β 相の相安定性が変化し、超弾性や低弾性といった特異な機能が発現する組成領域があることが知られている。医療への応用を考えると、生体への毒性が無く、生体適合性の良い、Ti, Nb, Ta, Zr といった合金元素で構成された準安定 β チタン合金が盛んに研究されている。しかし、Nb, Ta といった開放型 β 安定化元素は高価である。また、このような、 β 相の相安定性と Ti 合金の機械的性質の関係は、基本的にはいずれの β 安定化元素添加によっても期待できる。そこで、本研究課題では共析型 β 安定化元素で廉価である Cr をとりあげ、Ti-Cr 系をベースとし、Sn, Al, Zr を添加した合金系の準安定性 β 相の相安定性と機械的性質の関係を調べてきた。

2. 研究経過

Ti-Cr 二元合金の焼き入れ材においては、Ti-Nb 系同様に、準安定 β 相が低弾性を示すこと、Ti-Cr 合金に Sn を添加すると、 ω 相の生成が抑制され大幅に弾性率が低減することを明らかにしてきた。さらに、Ti-Cr-Sn 合金では、マルテンサイト組織が得られる組成近傍から準安定 β 相が得られる組成近傍で低弾性を示すことがわかった。この相安定性の移行期での低弾性は、Ti-Cr-Sn 三元系に限らず、他の系あるいは四元系 Ti-Cr-Sn-Zr 合金でもいえる。

3. 研究成果

Sn 添加の代わりに、Sn よりも資源量豊富で廉価な Al を添加し、Ti-Cr-Al 合金および Ti-Cr-Al-Zr 合金についても調査を行ったが、Ti-Cr-Sn 合金および Ti-Cr-Sn-Zr 合金同様に、相安定性の移行期とヤング率との対応関係が見いだされた。いずれの合金においても、この相安定性の移行期では、マルテンサイト組織と準安定 β 相組織が競合関係にあり、焼き入れ条件等により組織が決まり、ヤング率のばらつきも大きい結果となった。相安定性移行期での準安定 β 相組織を示す合金は、応力誘起マルテンサイト変態を示し、極めて低いヤング率を示す事がわかった。

4. まとめ

Ti-Cr-Sn(Al)-Zr 合金は、焼き入れ組織がマルテンサイト組織から準安定 β 相組織へと移行する組成近傍で低弾性を示す。この相安定性移行期での準安定 β 相組織を示す合金は、応力誘起マルテンサイト変態を示し、極めて低いヤング率を示す事がわかった。

炭素鋼のマルテンサイトを出発組織とした温間加工に伴う動的再結晶の発現

京大工 Aries Setiawan *, 寺田大将*, 辻 伸泰*

Study on behavior of Severe Plastic Deformation in Ferritic Steel using Hot Torsion Test

Aries Setiawan*, Daisuke Terada* and Nobuhiro Tsuji*

Dept. of Material Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Kyoto University
Yoshida Honmachi, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501, Japan

Key Words : severe plastic deformation, hot torsion test, IF Steel

Abstract : Severe Plastic Deformation of ferritic steel in high temperature was conducted using hot torsion test. It has been clarified that inhomogeneous deformation occurs and large number of low angle grain boundary remains in relatively high amount of strain. It is also observed that after amount of strain, the size of high angle grain boundary becomes larger.

1. はじめに

我々は以前に、炭素鋼のマルテンサイトを出発組織とした温間加工により、超微細結晶粒組織が容易に得られることを見いだした。ところで、巨大ひずみ加工による結晶粒微細化に関する研究が盛んに行われている。微細化された組織は加工速度、変形温度（高温）のような加工因子に影響されると考えられるが、巨大ひずみ加工における加工因子の影響は未だ明確にされていない。なぜなら、ARBのような巨大ひずみ加工法は断続的な加工であり、温度・ひずみ速度を常に一定に保つことができないからである。本研究は高温ねじり試験を用い、フェライト単相鋼に対して種々の温度・ひずみ速度において連続的に巨大ひずみ加工を行い、材料の組織変化および加工因子の影響を明らかにし、マルテンサイトの温間加工による結晶粒微細化機構を明らかにするための基礎データの収集を行った。

2. 実験方法

Ti 添加 IF 鋼を用い、右図に示すような中実試験片を作成した。試験片の寸法は全体の長さが 120mm で、平行部が 8mmφ×4mm である。この試験片に対し、熱間ねじり試験を施した。ねじり試験は温度 750℃、800℃、850℃、そしてひずみ速度 0.01/s、0.1/s、1/s の条件で、最大 10 回転まで行った。今回の形状の試料に 10 回転のねじり試験を施すと、外周部の相当ひずみ (VonMises 条件) は 36.27 になる。ねじり試験を施した後、試験片の平行部をディスク状に切断し、横断面と外周部の縦断面に光学顕微鏡および EBSD による組織観察を行った。

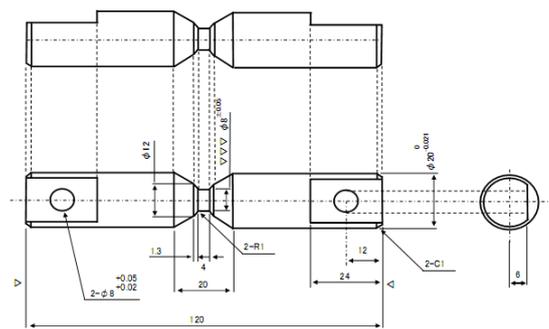


Fig.1 Shape and dimensions of torsion test specimen

3. 結果および考察

Fig.2 に試料の縦断面の組織を図示する。縦断面の組織は、せん断方向に角度を持って伸長した組織である。今回のねじり試験の結果から、低温・低ひずみ速度の試料ではより細かな組織が観察される。等軸状の結晶粒が確認されるが、いずれの試料において不均一に変形することが分かる。また、大きなひずみ量に加えられたにも関わらず縦断面の組織に小角粒界が多く現れる。

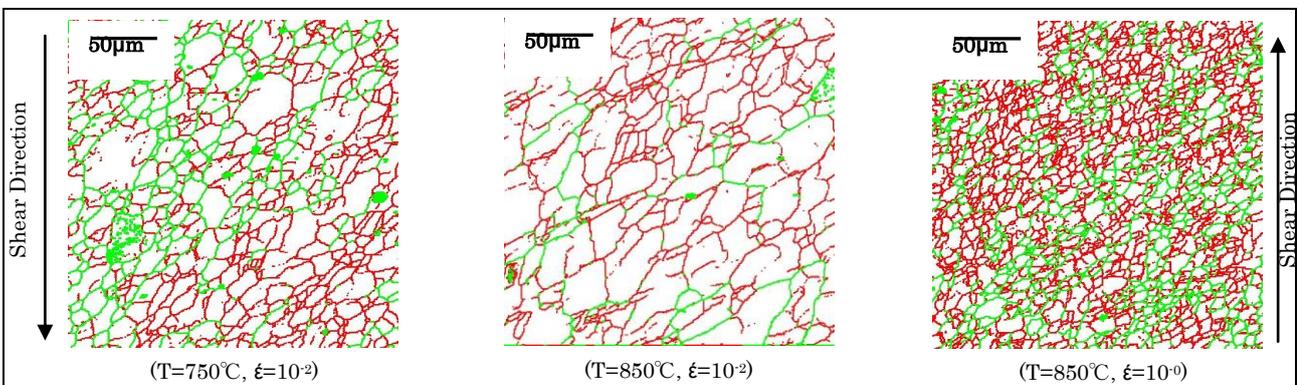


Fig.2 Grain Boundary Map of Specimen ($\epsilon = 36.27$)
red line and green line show low angle and high angle grain boundary respectively

組織の変化と加工温度およびひずみ速度の関係を以下の図に示す。左図に示すように、ひずみ速度が高いほど、小角粒界と大角粒界が減少することが分かる。特に、ひずみ速度 0.01/s と 0.1/s の間で、大角粒界が大きく変化する。右図では少しばらつきがあるが、変形温度が高くなると結晶粒が大きくなる傾向がみられる。

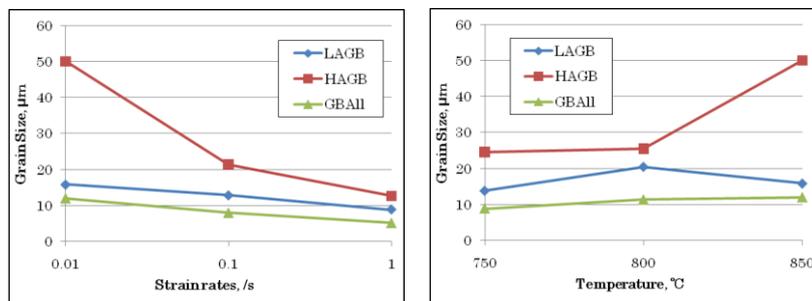


Fig.3 Relation of Grain Boundary with temperature and strain rates of deformation ($\epsilon = 36.27$)

4. まとめ

今回のねじり試験で以下のことが分かった。

1. ねじり試験の試料の組織から試験片が不均一に変形することが分かった。また、大きなひずみ量に加えられたにも関わらず小角粒界の多い組織が形成される。
2. 変形温度が上昇すると結晶粒径が増大する。また、ひずみ速度が大きいほど、より細かな組織が形成される。

謝辞

本研究は、東北大学金属材料研究所との共同利用研究の成果である。これらのご協力に対し、心より謝意を表す。

引用文献

1. 山下将嗣：大阪大学大学院工学研究科、修士論文

利用機器名

なし

高クロム高窒素含有 Ni フリー Co-Cr-Mo 合金の義歯床への応用

東京医科歯科大学・生体材料工学研究所・野村直之

東京医科歯科大学・生体材料工学研究所・土居 壽、堤 祐介、塙 隆夫
東北大学・金属材料研究所・黒須信吾、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。著者らは 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た。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、義歯床への鑄造を行い、その組織および機械特性の評価を行った。

2. 研究経過

高周波誘導溶解により Co-33Cr-5Mo-0.3N の組成となるように Co, Cr, Mo, Cr₂N を秤量し、母合金を作製した。この母合金を用いて真空加圧式鑄造機により義歯床の鑄造を行った。光学顕微鏡 (OM), 透過型電子顕微鏡 (TEM), X線回折装置 (XRD) を用いて本合金の組織解析を行った。組織観察試料はエメリー紙を用いて鏡面まで仕上げた後、表面の加工層を除去するために電解研磨を施した。電解溶液は、硫酸メチル混合溶液 (硫酸:メタノール=1:9) を用いた。電解研磨は室温にて行い、電圧 6V, 通電時間 3-5s で行った。X線回折装置 (XRD) により構成相の同定を行った。測定範囲は $2\theta=40^{\circ}$ - 100° , X線源は単色化 CuK α 線を用い、40 kv-30 mA の条件にて行った。引張試験により本合金の機械的特性を評価した。引張試験片は真空加圧式鑄造機を用いて作製した。引張試験片の形状は標点間距離 15 mm, 直径 3 mm の棒状とした。得られた結果と歯科鑄造した Co-Cr-Mo 合金 (wirobond) の引張特性と比較した。

3. 研究成果

Co-33Cr-5Mo-0.3N 合金を用いて作製した義歯床のクラスプやメッシュの部分にも金属は流れ込んでおり、鑄造性は問題ないことが判明した。また燃焼法により義歯床に含有する窒素量を分析したところ 0.30 mass% であり、母合金の窒素含有量 (0.29 mass%) と変化は見られなかった。OM 観察の結果、鑄造材特有の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第二相の存在が確認された。TEM による組織観察を行ったところ、本合金内部には積層欠陥が存在しているが、そのコントラストは窒素を含まないコバルト合金の積層欠陥と比較して歪んでいることが判明した。このことは窒素の存在が積層欠陥周辺の構造に影響を与えていることを示唆している。

歯科鑄造した Co-33Cr-5Mo-0.3N 合金の機械的性質を調べたところ、本合金は約 13% の塑性伸びを示し、市販されている歯科鑄造用 Co-Cr 合金 (wirobond) の伸びを大きく上回った。以上より、Co-33Cr-5Mo-0.3N 合金は義歯床に鑄造可能であり、かつ従来合金と比べて延性が大きく改善されることを示した。

表 コバルトクロム合金の機械的性質

Alloys	0.2%耐力 [MPa]	引張強さ [MPa]	伸び [%]
Co-33Cr-5Mo-0.3N	483	691	13.3
wirobond 280	574	801	1.5

4. まとめ

歯科鑄造法を用いて Co-33Cr-5Mo-0.3N 合金製義歯床を作製することに成功し、延性は従来合金を大きく上回った。今後は歯科用金属材料に要求される規格をクリアするための合金開発を検討し、クラウン・ブリッジといった歯科用補綴物への応用を検討していく予定である。

LHD プラズマ対向材料表面に形成されたミックスマテリアル堆積層中の 水素同位体の定量評価

研究代表者名

核融合科学研究所・大型ヘリカル研究部・時谷政行

研究分担者名

核融合科学研究所・大型ヘリカル研究部・増崎 貴
東北大学・金属材料研究所・永田晋二，土屋 文

1. はじめに

核融合研究において重要な問題の一つが、堆積層の物性の理解である。堆積層が形成された場合、水素同位体の捕捉量が初期状態から大きく変化する可能性がある。核融合科学研究所の大型ヘリカル装置(LHD)では、第一壁にステンレス鋼、ダイバータに炭素材が使用されているため、金属と炭素の混合堆積層が形成されることがわかっている。これらの堆積層は、通常の金属壁と比較して水素同位体の捕捉率が高い可能性があり、燃料粒子リサイクリングへの影響も考えておかなければならない。高性能プラズマ実現に向け、第一壁上の堆積層の物性と捕捉水素量の関係を早急に把握する必要がある。本研究では、東北大学金属材料研究所設置のタンデム加速器を用いたイオンビーム分析 ERD より、第一壁上の堆積層の物性とそこに捕捉される水素同位体濃度の関係を明らかにすることを目的とした。

2. 研究経過

LHD 第一壁に形成される堆積層の採取のため、Si 試料を図 1CAD 図中(a)の真空容器第一壁位置に設置し、2008 年度のプラズマ実験に暴露させた。CAD 図中の青で示される部分は等方性黒鉛性のダイバータタイル、その周囲の大部分を占める灰色部は SUS316L 製の真空容器第一壁である。Si 試料上に形成される堆積層の構造や組成は、ダイバータタイルと真空容器壁の位置関係に依存するため、イオンビーム分析の前に透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて採取した試料の構造解析を実施した。

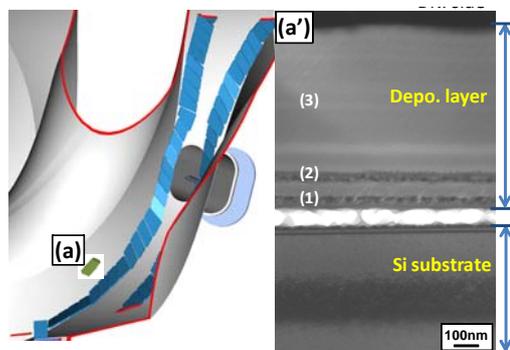


図1 LHD 真空容器中の Si 試料設置場所(a)と表面堆積層の断面 TEM 像(a')

3. 研究成果

図 1(a')にその断面 TEM 像を示す。下側が Si 基盤、上側が約 1 μ m の厚さまで成長した不純物堆積層である。暗く見える(1)や(2)の部分は Fe など金属が主の層であり、グロー放電洗浄時に主に形成され、広い面積で比較的明るく見える領域(3)は炭素が主の層であり、主にプラズマ主放電時に形成されると考えられる。プラズマの放電や壁コンディショニング履歴を反映して、形成される堆積層の組成や構造が変化している様子が示された。

この堆積層中に捕捉された水素の深さ分布を導出する目的で、弾性反跳粒子検出法(ERD)によるイオンビーム分析を実施した。結果を図 2 に示す。横軸の Channel number は堆積層の深さ、縦軸の Counts は各深さに捕捉されている水素の量に対応する。構造と組成が複雑であるため、両方の軸を絶対値で表示することはできないが、過去の分析事例から判断して、最大検出深さは 500~700nm と予想される。スペクトルの形状を見ると、表面(Surface)近傍に鋭い捕捉ピークがあり、深さ方向に向かうに従って一旦減衰するが、再びある割合で増加する分布となっている。不純物堆積層の成長と同時に水素が捕捉され続けることで、結果として堆積層中の深さ方向に亘って連続的に分布していることが、本実験より明らかとなった。

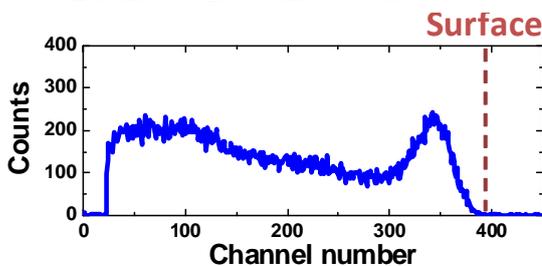


図2 図1(a)試料表面堆積層中の捕捉水素の深さ分布

4. まとめ

本結果より、捕捉水素の分布は堆積層表面だけでなく、深さ方向に亘って連続的に分布していることが明らかとなった。このような堆積層がもしも剥離し、ダストとして放出された場合、その中には多量の水素同位体を含んでいることとなり、プラズマ制御の観点においてだけでなく、将来の核融合炉においてはトリチウムインベントリーなど安全面の観点からも注意しておかなければならない。

高強度 Ni-W ナノ結晶電析合金の塑性変形挙動

研究代表者名

兵庫県立大学大学院工学研究科：山崎 徹

研究分担者名

兵庫県立大学大学院生：竹本和史，竹中敦，山田昌弘，荻野洋行
 東北大学金属材料研究所：横山嘉彦，佐藤和久，今野豊彦

1. はじめに

ナノ結晶合金は、結晶粒の超微細化により極端に硬質化しており、一般に、塑性変形中の加工硬化は生じない。このため、大きな曲げ変形能を有するナノ結晶材料においても、引張変形中には局所的な変形を生じやすく、塑性伸びを伴わずに **Shear Band** と呼ばれる局所的な塑性変形模様を生じて、脆性的な破壊挙動を示す。同様の現象は、高強度の金属ガラスにも広く認められている。本研究では、Ni-W ナノ結晶電析合金の Ni 含有量の変化による組織変化を、主として高分解能透過電子顕微鏡観察により明らかにするとともに、TEM 中での引張装置を利用して、それら合金のナノマイクロ複合組織による塑性変形挙動の観察を行い、超高強度材料の塑性変形機構を明らかにする。

2. 研究経過

申請者らが、これまでに開発してきた高強度 Ni-W ナノ結晶電析合金は、ビッカース硬度が HV600 程度で、引張破断強度が 2000MPa 以上にも達するが、引張変形時には、上述の **Shear Band** を生じて脆性的な破壊挙動を示す。しかしながら、Ni 含有量を増加させると、引張破断強度は、現在のところ最大で、4000GPa を超える超高引張強度を示しつつ、引張試験時に加工硬化を伴う塑性変形が認められるようになる。著者らによる従来の透過電子顕微鏡観察によると、W 含有量が 20at. % 以上になると、ほぼ全面にアモルファス構造を示すが、Ni 含有量の増加とともに、サブミクロンレベルの粒組織が見られるようになり、その粒界面部分は、厚さ 2nm 程度の Ni が高濃度に偏析したナノ薄膜構造を有し、さらに、そのサブミクロン粒子内部は、数ナノメートルサイズのナノ結晶粒子の集合体構造となる 2 重のナノマイクロ構造が形成されていることが明らかとなっている。このように、超硬質のナノ結晶粒子がサブミクロンサイズの集合体を形成し、これが軟質の Ni-rich ナノ薄膜層に被われることにより、このナノ薄膜層が変形パスとして作用し、塑性変形サイトを分散することにより、硬質材料にも関わらず、引張塑性変形能と加工硬化性能を発現させていると推定される。これら変形機構が明らかになれば、より高強度・高延性のナノ結晶合金や金属ガラス等の開発設計指針を明らかにできると考えられる。

3. 研究成果

図 1 に、走査電子顕微鏡による Ni-22at. % W 電析析出合金の表面形状写真を示す。(a)は電析基板表面が Ra=15nm の光沢銅基板を用いて電析したときの Ni-W 合金の表面写真、(b)は Ra=160nm の無光沢銅基板を用いたときの Ni-W 合金の表面写真を示す。光沢銅基板を用いた(a)では、Ni-W 合金表面も高い平滑性を有しており、透過電子顕微鏡観察の結果からも均質なアモルファス構造が観察されたが、無光沢基板を用いた(b)では、電析 Ni-W 合金の表面に、平均数 μm の粒状組織が観察された。

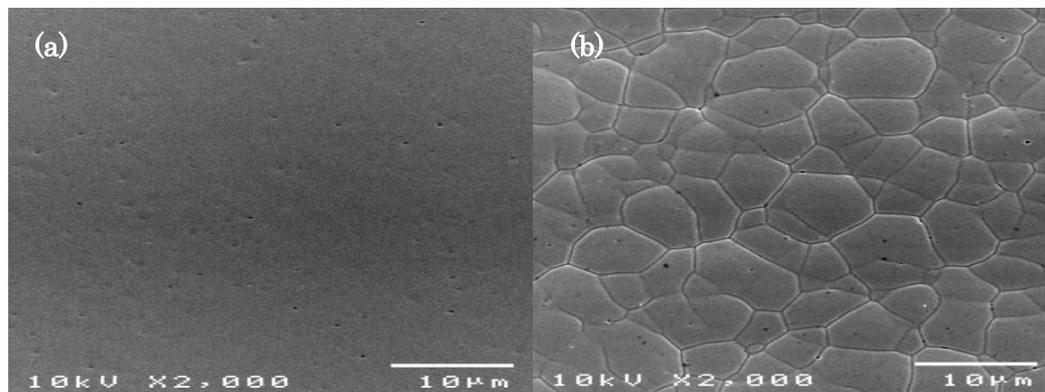


図 1 走査電子顕微鏡による Ni-22at. % W 電析析出合金の表面形状写真。

(a)表面が Ra=15nm の光沢銅基板を用いたとき。

(b)表面が Ra=160nm の無光沢銅基板を用いたとき。

図2に、粒状組織が観察された図1(b)のNi-W合金試料を透過電子顕微鏡を用いて観察した結果を示す。粒状組織の界面部分はアモルファス組織が観察され、粒内部は、結晶粒子サイズが数nm程度のナノ結晶集合体組織が観察される。TEM-EDS観察の結果、粒界面のアモルファス組織の組成は、Ni: 81 at. %, W: 19 at. %であり、粒内部の領域では、Ni: 76 at. %, W: 24 at. %となり、粒状組織の界面部分の方がNi-richであることが明らかとなった。

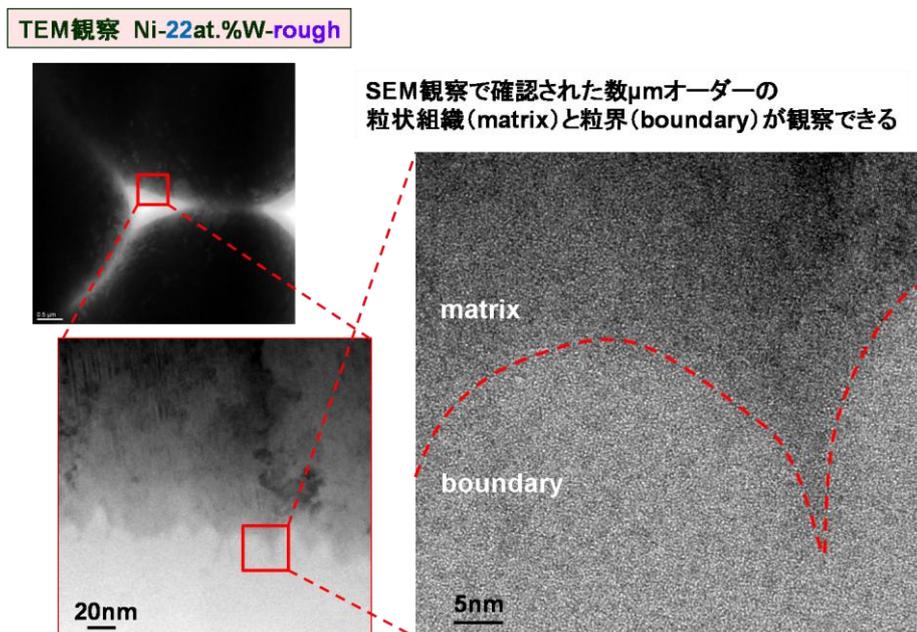


図2 無光沢銅基板を用いて作製したNi-22at. % W合金の透過電子顕微鏡観察結果。粒状組織の内部はナノ結晶組織で、界面部分はアモルファス構造が観察される。

一方、これら試料を用いて引張試験を行ったところ、 $R_a=160\text{nm}$ の試料の引張破断強度は $3,347\text{MPa}$ であり、 $R_a=15\text{nm}$ の試料の $3,160\text{MPa}$ に比べ高い強度を示した。塑性歪も $R_a=160\text{nm}$ 材では約0.4%であり、 $R_a=15\text{nm}$ 材の0.3%に比べて大きく増加した。加熱処理を行ったところ、 300°C で2時間熱処理材では、いずれも引張強度の上昇が観察され、 600°C で2時間処理すると、アモルファス相の結晶化を生じ、 $R_a=160\text{nm}$ 材では $3,371\text{MPa}$ 、 $R_a=15\text{nm}$ 材では $2,795\text{MPa}$ へと強度が僅かに減少した。以上のように、均一なアモルファス構造を持つ $R_a=15\text{nm}$ の試料は塑性変形が局部的に生じ、塑性変形伸びが小さい傾向を示したが、電析時の表面粒組織があり組成に不均一性がある $R_a=160\text{nm}$ 材では、粒界面部のNi-rich相がすべり塑性変形量を増加させたと考えられる。

4. まとめ

電析基板表面を制御することにより、ナノ結晶とアモルファスの複合組織を形成させることができた。均一なアモルファス単一相の場合に比べて、複合組織を有する場合は、高い引張破断強度を維持しつつ、塑性変形性能を改善することができた。今後は、このような塑性変形性能の改善に最適な複合組織の開発を行うことが重要と考える。

関連文献

- 1) T. Yamasaki, H. Yokoyama and T. Fukami, "Creep Tests of Electrodeposited Nanocrystalline Ni-W Alloys at Elevated Temperatures", Rev. Adv. Mater. Sci. 18, 711-715 (2008).
- 2) T. Yamasaki, M. Sonobe and H. Yokoyama, "Uniform Plastic Deformation of Electrodeposited Nanocrystalline Ni-W Alloys", Proc. of the 9th Int. Conf. On Technology Plasticity, 1836-1841 (ICTP 2008).
- 3) T. Yamasaki, N. Oda, H. Matsuoka and T. Fukami, "Tensile Strength of Electrodeposited Nanocrystalline Ni-W Alloys with Finely Dispersed Micrometer sized Array Through-Holes", Materials Sci. & Eng. A449-451, 833-835 (2007).
- 4) H. Matsuoka, *T. Yamasaki, Y. J. Zheng, T. Mitamura, M. Terasawa and T. Fukami, "Microstructure and Mechanical properties of Neutron Irradiated Ultra-fine Grained SUS316L Stainless Steels and Electrodeposited Nanocrystalline Ni-W Alloys", Materials Sci. & Eng. A449-451, 790-793, (2007).
- 5) N. Oda, T. Okada, M. Sonobe, *T. Yamasaki and T. Fukami, "Formation of High-strength Nano-micro Duplex Structures in Electrodeposited Ni-based Alloys" Journal of Alloys and Compounds, 434-435, 283-285 (2007).
- 6) H. Yokoyama, T. Yamasaki and T. Kikuchi, "Plastic-deformation of Electrodeposited Nanocrystalline Ni-W Alloys at High Temperatures", Materials Science Forum, 561-565, 1295-1298 (2007).

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

東北大学・金属材料研究所：千星聡

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

1. はじめに

パソコンや携帯電話などに用いられているリードフレームやコネクタには導電率と強度のバランスに優れた Cu-Be 合金が汎用されている。しかし、Be は希少金属、有害物質であるため Cu-Be 合金の代替が切望されている。その候補に時効析出型 Cu-Ti 系合金が挙げられる。Cu-Ti 合金は時効硬化性が高く、ばね性、耐熱性では Cu-Be 合金を凌ぐが、導電率は Cu-Be 合金の半分以下であるため通電用部材への利用は限定的であった。近年、千星らは水素雰囲気中で熱処理した Cu-Ti 合金では従来法（真空中時効）と同様の時効硬化性を示すこと、および従来材と比べて導電率が著しく向上することを報告している^{1,2)}。前者は水素雰囲気中での時効でも真空中時効と同様に Cu_4Ti が析出することに由来する。後者は合金内へ拡散した水素と固溶 Ti とが反応して第三相 (TiH_2) を形成し、母相中の固溶 Ti 量が減少することに起因する。今後、本技術を応用展開するためには、強度と導電性のバランスを改善するための最適な時効条件を探索することが望まれる。本研究では、時効中の水素圧力が Cu-Ti 合金の力学的・電気的特性および組織変化に及ぼす影響を系統的に調査した。

2. 実験方法

純銅（純度 99.99%）と純チタン（99.99%）を溶製し、公称組成が Cu-3 at.% Ti となる合金を作製した。均質化のために合金を真空中で 800 °C、12 h の熱処理に供した。その後、冷間圧延・切断により長さ 50 mm、幅 5 mm、厚さ 0.8 mm の板状試料を作製した。次に、溶体化のために試料を真空中にて 800 °C で 24 h 保持し、氷水中へ焼き入れた。表面酸化層の除去のため試料表面を研磨した後、真空中あるいは水素圧力 0.2~0.8 MPa の雰囲気中にて 450 °C および 500 °C で時効を行った。ビッカース硬さ試験を、試験荷重 1000 g、荷重負荷時間 10 s で測定した。直流四端子法により室温で電気抵抗率を測定し、導電率を求めた。微細組織を透過型電子顕微鏡（Transmission Electron Microscope: TEM）により観察した。TEM 観察用薄膜試料は電解研磨および低角度イオンミリングにて作製した。

3. 研究成果

Fig. 1(a), (b)に、真空中、水素圧 0.2、0.5 MPa にて 500 °C で時効した試料のビッカース硬さおよび導電率の時効時間に対する変化を示す。硬さはいずれの水素圧下においても時効時間とともに増加し、約 1~3 h で最高硬さ（約 230）に達し、その後低下した。高水素圧下で時効するほど硬さが低下する傾向がある。一方、導電率は、真空中で時効した試料では時効にともない徐々に増加するが最大で 18% IACS に留まるのに対し、水素雰囲気中での時効では 48 h 後に 70% IACS に達した。Fig. 2 に 400 °C、450 °C および 500 °C で時効した試料において、時効中の水素圧に対する最高硬さでの導電率を変化を表す。時効中の水素圧を高めることにより 400~500 °C のいずれの時効温度でも最高硬さでの導電率が向上できる。

Table 1 に水素圧 0.2、0.5 MPa の水素雰囲気下にて 500 °C で時効した Cu-3 at.% Ti 合金の TEM 明視野像と制限視野回折図形をまとめる。各水素圧中の水素雰囲気下で時効したときの経時的な組織変化は本質的にこれまでの報告^{1,2)}と同様であり、時効初期では Cu_4Ti の析出および成長、その後に TiH_2 の形成、母相中 Ti 固溶量の減少が起こる。すなわち、水素圧 0.2 MPa の水素雰囲気下にて時効した試料では、時効時間 3 h で母相中の [100] 方位に配向した長さ 30 nm 程度針状 Cu_4Ti (MoNi₄ 型; I₄/m, $a = 0.583$ nm, $c = 0.362$ nm) が析出分散していた。 Cu_4Ti の析出形態は本合金を真空中で時効したときの組織と類似していた。時効時間 12 h の試料では、長さ約 100 nm の針状 Cu_4Ti 相に加えて、合金中に拡散していた水素が Ti と反応するため、寸法約 50 nm の角状 TiH_2 (fcc, $a = 0.444$ nm) も形成する。時効時間 48 h の試料では部分的に長さ数 100 nm に成長した針状 Cu_4Ti がみられるが、試料全体に角状 TiH_2 が占める。これは、 Cu_4Ti の一部が水素と反応・分解し、 TiH_2 に置き換わったためである。一方、水素圧 0.5 MPa の水素雰囲気下にて 3 h 時効した試料では、水素圧 0.2 MPa で時効した試料と同様に

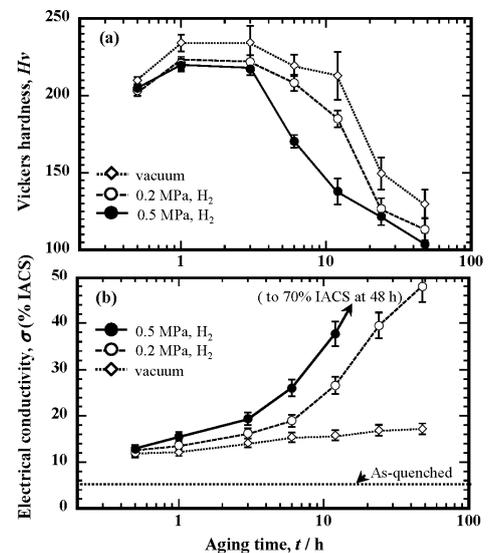


Fig. 1: Variations of Vickers hardness (a) and electrical conductivity (b) of Cu-3 at.% Ti alloy aged at 500 °C in vacuum, and in the hydrogen atmospheres of 0.2 MPa and 0.5 MPa.

Cu_4Ti が時効析出し、部分的に TiH_2 による角状コントラストもみられる。時効時間 12 h では先に形成した Cu_4Ti のほとんどは水素と反応したため消失し、全面に大きさ約 30 nm の角状 TiH_2 がみられる。時効時間 48 h では TiH_2 は大きさ約 60 nm に粗大化していた。このように、 Cu_4Ti の生成は時効中の雰囲気によってほとんど影響を受けないが、高水素圧で時効すると TiH_2 の形成が促進される。

水素雰囲気中で時効した Cu-3 at.% Ti 合金では強度は主に Cu_4Ti の析出に支配され²⁾、顕著な導電率の増加は TiH_2 の形成に起因する¹⁾。時効初期では Cu_4Ti は水素圧にあまり影響を受けずに析出するため、時効硬化曲線はいずれの雰囲気下での時効でも同様の変化を示す。一方、高水素圧下で時効するほど TiH_2 の形成が促進されるため、母相中 Ti 固溶量が減少し、導電率が向上する。結果として、高水素圧下での時効した試料では最高硬さでの導電率を向上できる。

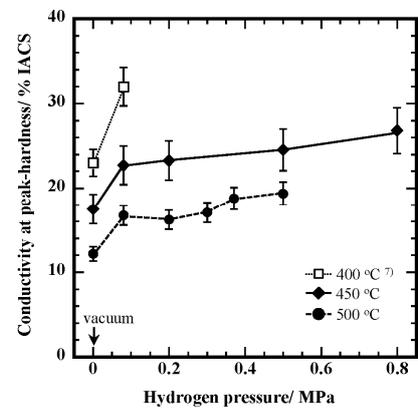
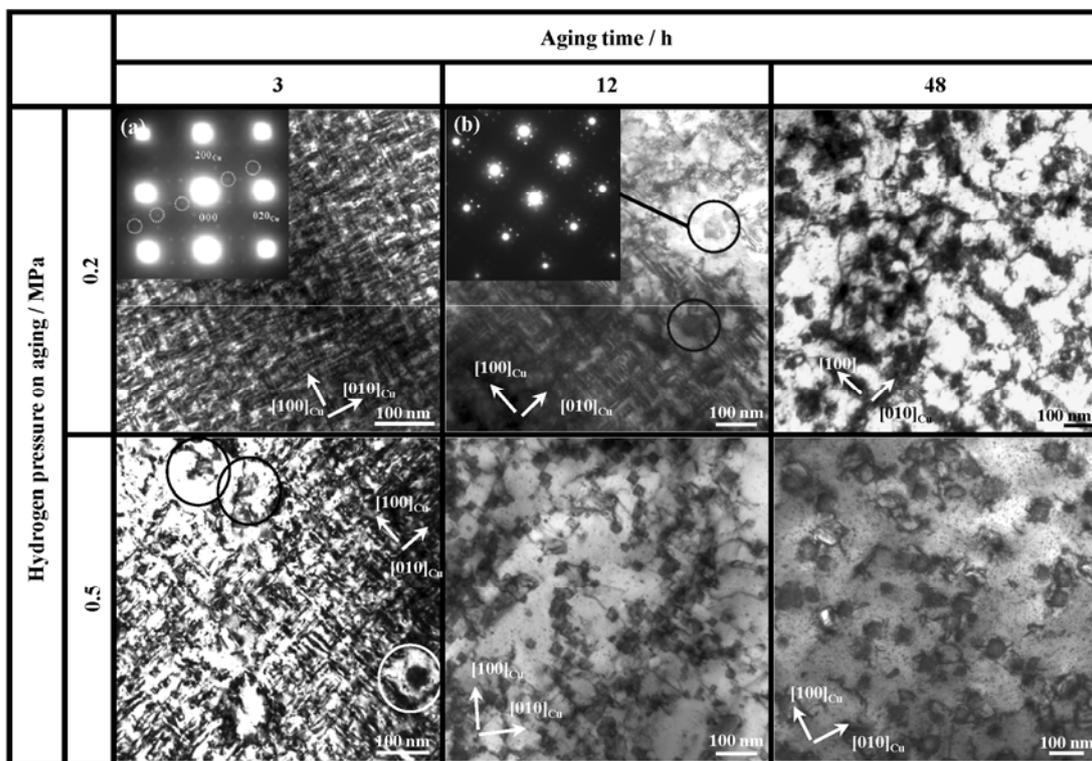


Figure 4: Variations of electrical conductivity of the peak-hardened Cu-3 at.% Ti alloy aged at 400 °C⁷⁾, 450 °C and 500 °C with hydrogen pressure on aging.

Table 1: Bright field transmission electron microscope (BFTEM) images and selected area diffraction (SAD) patterns viewed along the [001] zone axis for Cu-3 at.% Ti alloy aged at 773 K for 3, 12 and 48 h in hydrogen atmospheres of 0.2 and 0.5 MPa. The SAD patterns of (a) and (b) were taken from the needle-shaped Cu_4Ti and rhombic TiH_2 particles as marked by solid circles in the BFTEM image, respectively.



4. まとめ

溶体化した Cu-3 at.% Ti 合金を水素圧力 0.2~0.8 MPa の水素雰囲気下にて温度 400 °C、450 °C、500 °C で時効し、その硬さ、導電率および組織構造の変化を調査した。硬さはいずれの水素圧でも向上するが、高水素圧下で時効した試料ほど硬さが僅かに低い。導電率は高水素圧下で時効するほど急速に向上する。結果的に、高水素圧下で時効した試料では最高硬さでの導電性を改善される。水素雰囲気中での時効では、時効初期には Cu_4Ti が析出し、時効時間が経つと TiH_2 が形成される。 Cu_4Ti の生成は時効中の雰囲気によってほとんど依存しないが、 TiH_2 の形成は高水素圧中で時効するほど促進され、その結果、母相中の固溶 Ti 量も急速に減少する。

[参考文献]

- 1) S. Semboshi, T. J. Konno, *J. Mater. Res.* **23**, 473-477 (2008).
- 2) S. Semboshi, T. Nishida, H. Numakura, *Mater. Sci. Eng. A*, 517, 105-113 (2009).

研究課題名 ウラン系強磁性超伝導体における核磁気共鳴(NMR)の研究

研究代表者名
京都大学・大学院理学研究科・石田憲二

研究分担者名
京都大学・大学院理学研究科・服部泰祐、名古屋大学・大学院理学研究科・佐藤憲昭

1. はじめに

2000年Cambridge大のSaxenaらは、強磁性体 UGe_2 が加圧下で超伝導体を示すことを報告し多くの研究者を驚かせた。この物質ではUの5f電子が磁性を担い、また超伝導にも重要な役割を果たしていると考えられる。 UGe_2 では超伝導は加圧下でしか起こらなかったが、2006年に報告された $UCoGe$ では超伝導が常圧で観測され、この超伝導状態の詳細な研究が可能となった。強磁性と共存する超伝導では、 He_3 超流動で実現しているスピン三重項対の対状態や、 He_3 超流動の中でも磁場中でのみ実現していると考えられているnon-unitaryの対状態が実現している可能性もある。我々は良質な単結晶を育成し、U系強磁性超伝導体で実現している超伝導状態を、微視的な測定である核磁気共鳴(NMR)実験から明らかにする。また、この物質の強磁性状態も大変興味深い。強磁性転移温度は2.5Kと低く、またordered-momentは $0.1\mu_B$ 以下と小さく、量子臨界点近傍の磁気状態と考えられる。この強磁性状態もNMRや不純物効果の研究から調べ、強磁性量子臨界点と超伝導の関係も明らかにする。

2. 研究経過

強磁性超伝導体 $UCoGe$ の物性は試料の質に大変敏感であり、特に強磁性は良質な試料でしか見られない。今年度は、強磁性と超伝導の両方を示す良質な単結晶を育成し、Co核の核四重極共鳴(NQR)を行った。本物質のCoサイトは結晶学的な対称性の悪いサイトであるため、Co-NQRの信号分裂は複雑なものとなる。Co-NQR核の信号を観測し、信号の同定、それに基づきNQRパラメータを決定した。強磁性状態でのCo核の信号を観測し、その信号の核スピン-格子緩和率($1/T_1$)を測定することにより、強磁性と超伝導の共存状態をミクロに調べた。

3. 研究成果

今回の共同実験で準備された、良質な単結晶 $UCoGe$ のCo核のNQR実験から、強磁性転移後磁気モーメントの影響によりCo原子核位置に均一な内部磁場が試料全体にわたって発生していることを確認し、その強磁性の信号の核スピン-格子緩和率($1/T_1$)が、超伝導転移に伴い急激に減少することを見出した。この $1/T_1$ の急激な減少は、超伝導ギャップが開くことにより電子の励起が抑制されていることを意味し、強磁性の領域に超伝導ギャップが存在し、強磁性と超伝導が微視的に共存していることを示す結果である。

また、共存の問題以外にも強磁性超伝導体特有と考えられる以下の興味ある結果を見出した。強磁性は試料全体にわたって生じているが、超伝導状態では超伝導ギャップの開いているところとつぶれたところが存在する不均一な超伝導状態になっていることを示した。通常、第二種超伝導体が磁場中におかれると、量子化された磁束が超伝導体に入射し、この磁束内では超伝導ギャップが抑制されることが知られている。この不均一な超伝導状態は、外部磁場がない状況でも $UCoGe$ 自身の持つ強磁性モーメントに由来して磁束が生まれている「自己誘導渦糸状態」である可能性を指摘した。この自己誘導渦糸状態は、理論的な研究からその存在が予言されている状態であるが、実験ではまだ確認されていない未知の超伝導状態である。

さらに強磁性転移の様子も大変奇妙である。通常強磁性転移はゼロ磁場の転移は2次相転移であることが知られているが、この物質の強磁性転移は一次相転移的な振る舞いが見られた。

これらの結果は「Microscopic Coexistence of Ferromagnetism and Superconductivity in Single-Crystal $UCoGe$ 」のタイトルでJ. Phys. Soc. Jpn. **79** (2010) 023707.に発表した。

4. まとめ

今年度の研究で、 $UCoGe$ において強磁性と超伝導がミクロに共存していることが明らかになった。またこの物質のゼロ磁場下の強磁性転移は、従来考えられていた二次相転移より一次相転移的であることが明らかになった。ただしこれらの振る舞いは、試料依存性が大きいので、今後異なる質の試料について実験をし、本質の振る舞いを見出す。また理論から指摘されているスピン三重項状態が実現しているのかどうか、超伝導状態のスピン帯磁率の測定を行う。また、強磁性超伝導特有の状態と考えられる自己誘導渦糸状態を直接観測するために、STMの実験を共同実験者で行う。

高容量 CaLi_2 - LaNi_5 系新規水素吸蔵合金の作製

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

これまでに申請者は、軽量で水素との反応性の高い C14 型ラーベス相 CaLi_2 に注目し、新たな擬 2 元系化合物である $\text{Ca}(\text{LiM})_2$ 系 ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Mg}$) および $(\text{CaR})\text{Li}_2$ 系 ($\text{R}=\text{Y}, \text{La}$) を作製して、その構造と水素化特性を調べた。その結果、これらいずれの系も、室温において 5~6 mass% という非常に多量の水素と反応し、反応後は CaH_2 , LiH などに分解することを明らかにした。

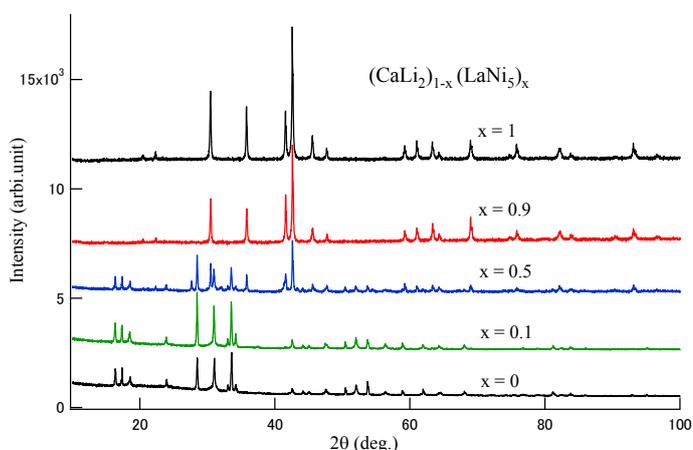
本研究では、典型的な AB5 型水素貯蔵合金である LaNi_5 と上述の CaLi_2 との合金・化合物・複合化合物を作製し、 CaLi_2 の有する軽量性・水素との高い反応性、および AB5 型化合物との複合化・積層化による新規材料生成の可能性を探索して、新たな高容量水素吸蔵合金を開発することを目的とした。

2. 研究経過

(1) 試料作製

① アーク溶解法

アーク溶解法により CaLi_2 と LaNi_5 の単相試料を作製後、両化合物のモル比を 9 : 1, 5 : 5, 1 : 9 に秤量し、それぞれをアーク溶解により溶融混合して新規材料の作製を試みた。その結果、図 1 の X 線回折結果に示すように、すべての組成で CaLi_2 と LaNi_5 の複合化合物が得られることが分かった。これらの水素化特性は今後評価する予定である。

図 1. $(\text{CaLi}_2)_{1-x}(\text{LaNi}_5)_x$ の XRD パターン

② 高周波溶解法

He ガス中での高周波溶解法により、上記の組成比 $x=0.1, 0.5, 0.9$ についての試料作製を試みた。粉末化して各組成比に秤量した両母合金を乳鉢にて混合した後、直径 3 mm, 厚さ 1.5 mm の形に圧縮整形したペレット状の試料を準備し、これを炭素のつぼの中にモリブデン箔を敷いてその上にセットした。これらすべての作業は He ガス雰囲気中のグローブボックス中で行った。熱処理温度を $700^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$ の範囲で変化させて、各組成試料について高周波溶解を行った。その結果、アーク溶解法と同様な複合化合物が得られた。

③ 水素ガス中でのメカニカルミリング法

さらに、 CaLi_2 をベースにした水素雰囲気下でのメカニカルミリングにより、新規材料生成の探索を進めた。その結果、 CaLi_2 にそれぞれ等モル比の CaH_2 , MgH_2 , SrH_2 を添加して、水素圧 1 MPa 中で 20 時間のメカニカルミリングを行ったところ、新規水素吸蔵合金として期待できる ABH₃ 型ペロブスカイト化合物の合成が可能であることを見出した。例えば、 SrH_2 添加の場合は新規のペロブスカイト型 $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{LiH}_3$ が生成することを粉末 X 線回折測定の結果から確認した。生成した $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{LiH}_3$ の格子定数は SrLiH_3 の値より約 6% 減少した。今後は、この物質の水素化特性を明らかにするとともに、添加 SrH_2 の組成変化、および、系統的に CaH_2 , MgH_2 , BaH_2 などの添加を行うことにより新たなペロブスカイト型水素化物を合成し、その水素化特性を解明する。

3. 研究成果

- (1) CaLi_2 と LaNi_5 を用いて、アーク溶解法および高周波溶解法により新規水素化物の合成を試みた。いずれの方法においても、広い組成領域で CaLi_2 と LaNi_5 の複合化合物が得られることが分かった。
- (2) CaLi_2 を用いたメカニカルミリング法により、新規水素吸蔵合金として期待できる新たなペロブスカイト型水素化物 $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{LiH}_3$ を合成することができた。

アルミニウム系水素化物における微細構造と反応機構

研究代表者名

名古屋大学・大学院工学研究科・武藤俊介

研究分担者名

名古屋大学・大学院工学研究科・巽 一敏

東北大学・金属材料研究所・池田一貴

東北大学・金属材料研究所・折茂慎一

1. はじめに

アルミニウム水素化物 AlH_3 は水素体積密度と重量密度が高く、シンプルな反応 ($\text{AlH}_3 \rightarrow \text{Al} + 3/2\text{H}_2$) により脱水素化反応が進行するため、水素貯蔵材料として注目されている。しかし、脱水素化反応の速度が不十分、再水素化反応が進行しない、などの課題がある。申請者らは、 AlH_3 の表面および内部の微細構造に着目して、脱水素化反応の機構解明と再水素化反応の発現に関する評価を進めている。

熱力学的に不安定な AlH_3 は室温で安定に存在し得ないが、実際にはその脱水素化反応は 120°C 程度で開始する。これに対して、 AlH_3 の表面に存在する薄い酸化物層による脱水素化反応の抑制が示唆されているが、詳細は未解明であった。

そこで AlH_3 粉末に対して透過電子顕微鏡 (TEM) を用い脱水素過程を観察するとともに、脱水素化反応における重量および熱量変化と微細構造との相関を調べることで、脱水素化反応が促進される反応機構の解明および表面構造の変化の直接観察を目指す。さらに、この微細構造観察と電子エネルギー損失分光 (EELS) 測定および第一原理計算をこの Al 系水素化物に展開することにより、 AlH_3 の化学結合性に関する知見をも得ることを目的とする。

2. 研究経過

合成された AlH_3 粉末をマイクログリッドメッシュ上に分散させ、TEM 内に挿入した。通常の観察条件では、電子線照射によって AlH_3 試料は即座に分解してしまうため、加速電圧を 100kV まで下げ、電子照射量も通常より二桁少ない条件下で、高感度 CCD カメラで観察と同時に EELS 測定を行い、 AlH_3 分解過程のその場観察・測定を行った。さらに TEM 内加熱を行い、加熱による AlH_3 分解組織と比較を行った。また第一原理計算によって、得られた EELS スペクトルと理論予測の比較を行い、構造モデルの妥当性及び化学結合性についての知見を得る試みを行った。

3. 研究成果

AlH_3 の粒子を電子顕微鏡により観察して、脱水素化過程にともなう微細構造の変化を明らかにした。図 1 に示すように、 $100\sim 200\text{nm}$ の AlH_3 粒子の内部にナノスケール (約 1nm) の粒子が析出し、それが増大していく ($20\sim 50\text{nm}$) 様子を観察した。同時に、 AlH_3 から金属 Al への収縮ともない、粒子内部の境界空間が増大することを明らかにした。一方、表面層においては、脱水素化反応においてクラックの生成や厚さの変化などはほとんど観察されなかった (図 2 参照)。すなわち、 AlH_3 粒子の表面形態は脱水素化反応において変化しないが、粒子内部の微細構造は金属 Al の析出および粒成長により劇的な変化を示すことが明らかになった。これにより、 AlH_3 粒子の表面に存在する薄い非晶質アルミナ層が室温で熱力学的に不安定な AlH_3 の脱水素化反応過程において支配的な役割を果たしていることを明らかにした。電子照射による分解と加熱による分解の結果生じる微細組織に特に変化はなく、通常の熱分解でも同様の事象が起っていると考えられる。

AlH_3 相から得られた $\text{Al-L}_{2,3}$ EELS プロファイルと $\alpha\text{-AlH}_3$ 構造モデルに基づく第一原理計算による理論スペクトルは良い一致を示し、Al-H 間の化学結合は主として共有結合的であることが示された。

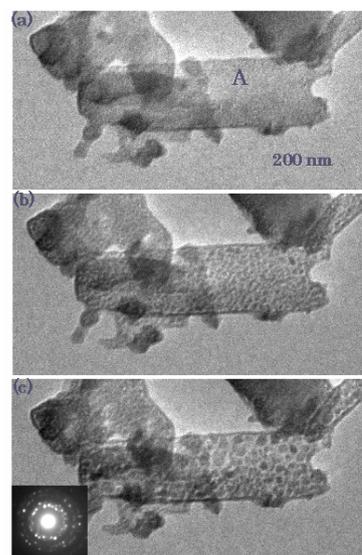


図 1 AlH_3 の電子照射による脱水素分解過程の TEM 像。

4. まとめ

透過電子顕微鏡、電子エネルギー損失分光法、及び第一原理計算を併用して、 AlH_3 の脱水素による分解過程を明らかにした。特に大気中で AlH_3 を安定化させている表面酸化物層について、今後その形成過程を同様の手法で調べるのが課題となる。

発表論文

- [1] K. Ikeda, S. Muto, K. Tatsumi, M. Menjo, S. Kato, M. Biemann, A. Züttel, C.M. Jensen, S. Orimo, *Nanotechnology*, **20** (2009) 204004 (4 pages).
- [2] S. Muto, K. Tatsumi, K. Ikeda and S. Orimo, *J. Appl. Phys.* **105** (2009) 123514 (4 pages).
- [3] K. Ikeda, S. Orimo, S. Muto and K. Tatsumi, *Proc. Int'l Symp. On Processing and Fabrication of Advanced Materials XVIII*, Vol. 1 (2009) 81-88.

学会発表

- [1]池田一貴他, アルミニウム水素化物の脱水素過程の解明, 日本金属学会 2010 年春期大会, 2010 年 3 月 28 日, 筑波大.
- [2]巽一徹、武藤俊介, 池田一貴, 折茂慎一, α - AlH_3 水素吸蔵材料の TEM-EELS 分析, 日本金属学会 2010 年春期大会, 2010 年 3 月 28 日, 筑波大.

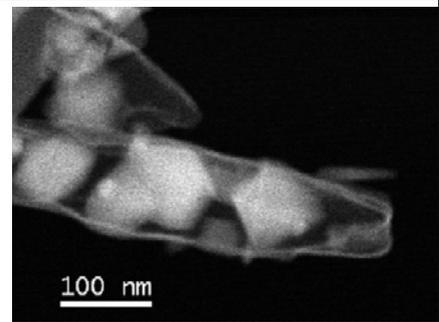


図 2 AlH_3 脱水素分解後の STEM 像. 表面 Al_2O_3 層と内部の金属 Al 粒子が明瞭に観察される.

生体用βチタン合金の疑似体液中での摩擦摩耗挙動

名古屋工業大学・傾斜機能材料研究所・三浦永理

1. はじめに

Ti系合金はその軽量性と生体親和性の高さから、様々な生体材料の素材として用いられているが、一方で耐摩耗性に劣ることで知られている。しかし、歯科補綴物は摩擦摩耗が起りやすい状態で使用されるケースが多く、また切削研磨操作の操作性にも影響するため、耐摩耗性は重要なパラメータの一つである。

申請者は、これまでにCP Tiやα+β系Ti-6Al-7Nb合金の人工唾液中での摩擦摩耗挙動について調査を行い、α+β系合金について多くの材料学的知見を得ている。Ti合金では、α相とβ相で摩擦による表面の変形挙動が異なる事が判明しており、特にβ相は特徴的な挙動を示す。更に、凝着摩耗から切削摩耗への摩耗形態の変化に、β相の関与が示唆されている。

そこで本研究では、α+β型チタン合金の摩擦摩耗特性について得られた結果を更に詳細に議論するため、β単相合金の摩擦摩耗試験を行い、その表面変形組織や摩擦摩耗挙動に関する情報を得る事を目的とした。

2. 研究経過

摩擦係数及び比摩耗量の試験荷重依存性をFig. 1及びFig. 2にそれぞれ示す。α単相およびα+β型合金では、α単相合金の方がα+β型合金に比べて動摩擦係数が高く、また凝着性が大きい摩耗表面を示す。また、比摩耗量もα単相の方が若干高い。シンクロトロン放射光を用いた強力X線表面粉末回折法による摩耗表面のダメージ分布測定の結果、摩擦摩耗によってα相のc軸方向への結晶方位配向が見られた。一方、2相合金中のβ相は、特定の面指数において低角側へのピークシフト並びにピーク分離が確認された。これらの経緯から、摩擦係数や比摩耗量と材料組織や結晶構造との関連が示唆される。しかし、今の所その関係は明らかでない。このβ相ピークの低角側へのシフトは、α+β型合金の組織や粒径とは定性的には無関係におこるため、このβ相の摩擦による特徴的な表面変形挙動は主に結晶構造に起因すると考えられた。

そこで、β型Ti合金(β型:Ti-Mo-Zr-Nb-Al)を研究対象に、摩擦摩耗挙動を調査した。このβ型合金の硬さは、α+β型のTi-6Al-7Nbより若干低い(それぞれHv=280, Hv=330)。これまでに、人工唾液中でのball-on-diskによる摩擦摩耗試験を行い、摩擦係数や比摩耗等の摩擦摩耗パラメータを取得し、試験後の表面損傷状態を調査した。実験条件は、回転半径2.5mm, 線速度10.0mm/s, 荷重W=100, 300, 500gf, 相手材はTiボールとした。試験後、比摩耗量の測定、表面観察及び組成分析をSEM-EDX及びEPMAで行った。摩擦摩耗試験の結果では、単相合金の摩擦係数は2相合金のTi-6Al-7Nbに比べ高く、また摩耗量の荷重依存性に関して、2相合金は性の依存性を示す傾向があるのに対し、単相合金は共に負の依存性を示した。これらの合金は何れも化学組成が異なり、また硬さも異なる。すなわち、Ti合金における摩擦摩耗特性の大まかな傾向に関しては、単相か2相かの違いが関与していると考えられた。また、表面組織観察では、β型Ti合金は低荷重側ではアブレシブ摩耗が支配的で、高荷重側では凝着摩耗が優勢であり、材料の塑性変形能や降伏応力等のパラメータが影響している可能性が示唆された。

本実験では、低応力域(100gf)でのβ型合金の摩耗試験の相手材Tiボールの摩耗表面観察をSEM-EDXにて行った。また、表面近傍の変形挙動を調べるため、シンクロトロン放射光施設にてマイクロビーム表面X線回折を行い、β単相材での加工変質層における結晶回折ピークの挙動を調査した。試料は、先述のβ型Ti合金Ti-Al-Mo-Zr-Nbを用い、摩耗試験後Advanced Photon Sourceのビームライン33BM-Cにて低角入射粉末X線回折(GAXRD)を行った。入射角5°, 入射エネルギーは15keV及び17.7keVとした。

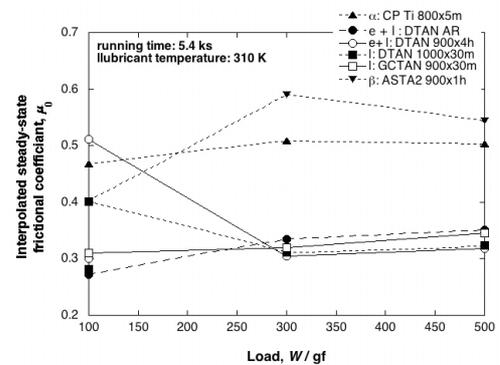


Fig. 1 摩擦係数の荷重依存性

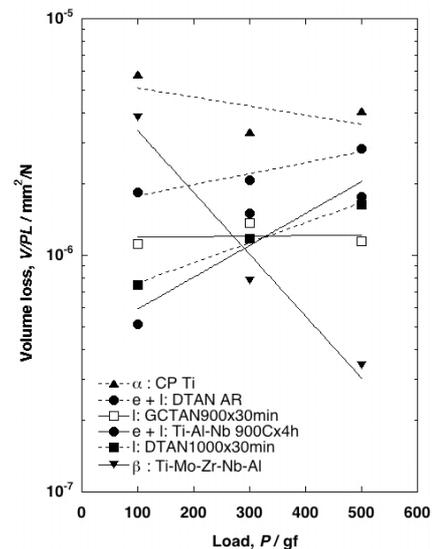


Fig. 2 比摩耗量の荷重依存性

3. 研究成果

最初に、相手材の Ti ボール摩耗表面の反射電子像 (BEI) を Fig. 3 に示す. ボールの試料との接触によって表面は削られ、黒く見える移着物が多数観察された. Fig. 4 に示す SEM-EDX による元素マッピングでは、これら移着物は Ti と特に O を多く含み、また、Ti-Al-Mo-Zr-Nb の成分である Al を含む物も観察された. Al を含む移着物は、Ti-Al-Mo-Zr-Nb の摩耗表面でも検出され、人工唾液中での酸化と凝着摩耗が起こる過程で合金化した移着物が生成していると考えられた. また、Ti ボール側の移着物の密度と O 濃度は β -Ti 合金上のそれより高く、このことから少なくとも低荷重側においては、硬い移着粒子は相対的に柔らかい Ti ボール側に食い込みやすく、これら移着粒子は Ti-Al-Mo-Zr-Nb の切削摩耗を進行させる原因と考えられる. すなわち低荷重側で切削摩耗が優勢となり、結果として摩耗量が低荷重側に対して大きくなったと考

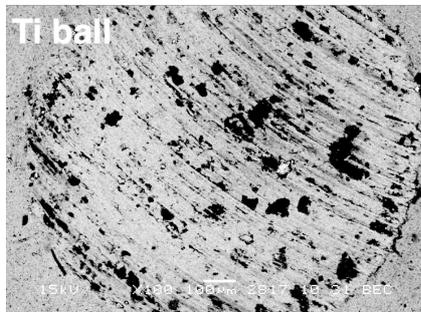
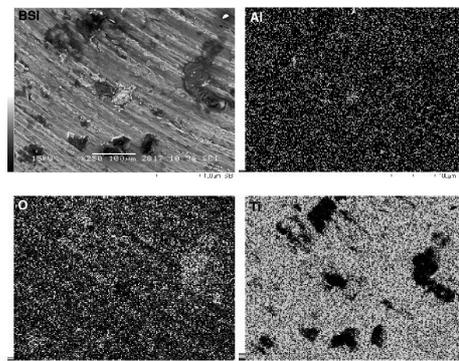
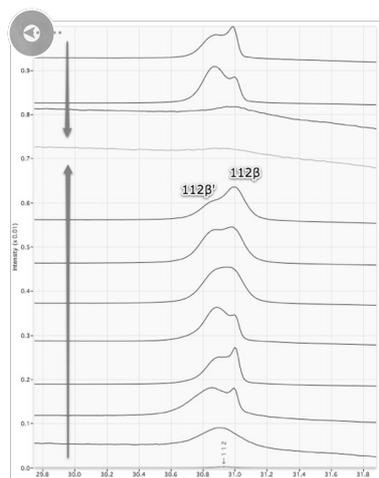


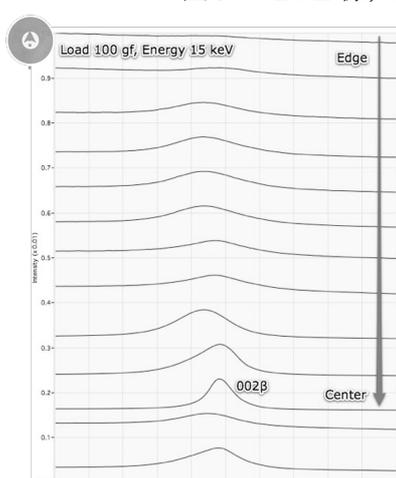
Fig. 3 Ti ボール摩耗表面



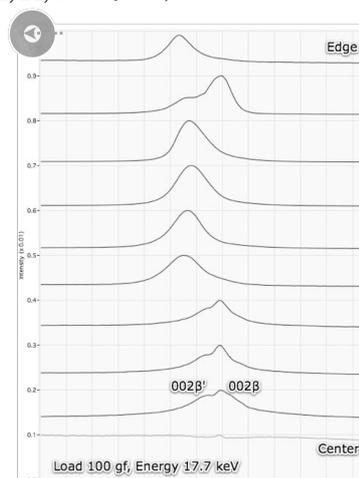
Ti ボール表面(100 gf)の元素マッピング (左上より時計回りに;BSE 像, Al,Ti,O マップ)



摩耗表面の GAXRD プロファイル. →の向かう方向に摩耗円の幅中心に向かう.



摩耗表面(3)の GAXRD プロファイル. 左;



右

えられた.

また、入射エネルギー17.7 keVにおける摩擦摩耗表面直下の結晶回折ピークを Fig. 5 に示す図に見られるように、摩耗痕の円周中心に向かって比較的シャープな 112β ピークの低角側にブロードした $112\beta'$ ピークが現れ、垂直荷重状態と推測される中心付近では β 相の 112β ピークは消失あるいはブロードピークに隠れて判別不能となった. この結果は、 $\alpha + \beta$ 合金における β 相ピークの挙動と定性的に同じである. すなわち、摩擦摩耗による β 相の表面直下での変形挙動は、定量的には試験荷重、すなわち接触面積や応力、おそらくは塑性変形能が関係するが、化学組成や硬さ、強度にかかわらず定性的に同じであると結論づけられる.

また、Fig. 6 に示す様に、X 線入射エネルギー15 keV では、 112β ピークもブロードしており、これは X 線浸透深さがより深い 17.7 keV では、摩耗ダメージの小さい深部の影響も拾っているためである. 深部でのピーク挙動から、元の β 相ピークである 112β から β' へのピークシフトと考えるよりも、変形によって β に加え β' 相が出現したとも考えられる.

4. まとめ

β 合金の摩耗挙動と内部組織の変化について調査した. また、相手材の表面組織観察を行った. その結果、相手材の Ti ボール表面には多数の O を含む移着物が観察され、柔らかい Ti 表面に付着した硬い移着物が摩耗に関与している可能性が示唆された. 低角入射 X 線回折の結果からは、摩耗表面直下での加工変質層の変形挙動は定性的には結晶構造のみによって決定され、その程度は荷重、すなわち接触面積や接触応力が関与する事が示唆された.

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研究

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。また、この際の構造緩和により種々の特性が変化することも知られている。このようにガラス転移温度前後での構造変化に際して原子の緩和現象及び移動・結合については解明されていないことが多い。本研究では ZrCuAl バルク金属ガラスの結晶化および構造緩和過程における原子構造の変化を自由体積の変化を主に陽電子消滅法などの手法を用いて解明していくことを目的とする。

2. 研究経過

試料は傾角鋳造法により作成した $Zr_{60}Cu_{30}Al_{10}$ バルク金属ガラスを使用した。この試料を各種測定に適した形状に切り出し、ガラス転移点 ($T_g=689$ K) 以下、及び結晶化温度 ($T_x=783$ K) 以上でそれぞれ等温焼鈍を真空中にて行い、X 線回折 (XRD)、陽電子消滅寿命測定、同時計数ドップラー拡がり (CDB) 測定及び EXAFS 測定による評価などを行った。EXAFS は KEK (高エネルギー研究所) BL-27 において Zr および Cu の K 吸収端を利用して透過法にて測定を行った。また、示差走査熱量測定 [DSC (Differential scanning calorimetry)] により Zr 基バルク金属ガラスのガラス転移点及び結晶化温度の測定を行なった。

3. 研究成果

陽電子消滅実験の結果、ガラス転移点以下での構造緩和によって自由体積周囲の元素比率に大きな変化は見られないが EXAFS 測定結果からは緩和により Zr-Zr, Zr-Cu の配位数の変化にわずかな増加は観測されたが、ピークのシフトは殆ど見られなかった。さらに、自由体積周囲の一原子層程度の領域を測定する陽電子消滅法の結果と複合的に考察すると、自由体積から離れた領域での原子拡散および再配列などが起こっている事を示していると考えられる。すなわち、不規則領域における局所的な結合が生じている事を示唆している。一方、 T_x 以上では陽電子測定結果から空隙のサイズ減少とともに周囲の元素比率も大きく変化し、EXAFS 測定からは Zr の明確な第 2 配位が観測された。このことから、結晶化過程では Zr-Cu 等の規則構造の構築とともに自由体積の消滅が起こっていることが示唆された。

一方、自由体積のサイズ分布の変化では前年度測定した未焼鈍でのサイズ分布がおおよそ 160ps の陽電子寿命の半値幅を持つ単一のピークであった。この分布の構造緩和 (673K) による変化は、分布のピーク分裂などは観察されず、サイズの大きな自由体積が優先的に緩和・消滅し、半値幅が減少し先鋭化する事などがわかった。

4. まとめ

本年度は、金属ガラスに含まれる自由体積の緩和挙動についてガラス転移点以下の局所的な構造変化と結晶化における局所構造の変化を評価し、その比較検討を行なった。その結果、構造緩和過程は原子の拡散が起こる結晶化とは大きく異なり、自由体積の収縮が主に起こり、金属ガラスの局所構造に大きな変化を示さない挙動で有ることがわかった。現在、さらに組成の異なる $Zr_{60}Cu_{30}Al_{10}$ (亜共晶系) 合金を作成しており、上記の共晶系との緩和挙動の違いについて今後評価して行く予定である。

単純熱処理による歯科用銀合金の特異強化メカニズムの発現
Appearance of unique strengthening mechanism of dental silver alloy by simple heat treatment

研究代表者名

愛知学院大学・歯学部・福井 壽 男

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, 堤 晴 美

1. はじめに

近年、チタンおよびチタン合金が生体用および歯科用材料として多くの期待を集めているが、今日、歯科領域で最も使われている金属材料は、融点（1173K 程度）が低く、鑄造の操作性が良好な金銀パラジウム合金である。金銀パラジウム合金は日本独自の歯科材料であり、欧米ではほとんど使われていないが、本合金を用いることにより、保険診療の範囲で質の高い優れた歯科補綴物による治療を受けることができ、今後、世界に広がっていくことが大いに期待されている材料である。

近年、金銀パラジウム合金（Au：12.0, Pd：20.0, Ag：51.0, Cu：14.5, Zn：2.0, other：0.5mass%）において、溶体化処理時による特異な力学的特性変化が報告されている。通常、溶体化時効処理後では、Pd-Cu系金属間化合物の β 相が母相である α 相中に析出するため、強度が上昇し、逆に伸びが低下する。そのため、溶体化状態では、母相である α 相のみと考えられるため、強度は溶体化時効状態より低いことが考えられる。しかしながら、1123Kにて溶体化処理を施した場合、973Kのそれと比較して引張強さが急激に上昇する特異な挙動を示していた。このことは言い換えると、単純な溶体化処理のみにより、強度を制御できる新規な低カラット貴金属材料と言え、この特性を最大限利用することが出来れば、本合金製歯科補綴物等に対する新しい製造プロセスの提案が可能と考えられる。そこで、本研究では、液体急冷凝固法にて本合金の α 単相試料を作製し、後熱処理によるマイクロ組織変化と力学的特性との関係から硬化メカニズムを調査・検討した。

2. 研究経過

市販の歯科用 12%金銀パラジウム合金（石福金属興業製キンパラ S-12 (AS 材), Au: 12.0, Pd: 20.0, Ag: 51.0, Cu: 14.5, Zn: 2.0, other: 0.5, mass%) に存在する β 相を強制固溶させることを目的に、液体急冷凝固装置を用いて試料作製を行った。機械加工にて短冊状にした AS 材を石英管に入れ、真空中 (5.0×10^{-3} Pa) にて、電磁誘導加熱で溶融後、銅鑄型へ鑄造し供試材 (LRS 材) とした。LRS 材を真空中 (1.0×10^{-1} Pa) にて種々の温度で加熱急冷処理および同処理後時効処理ならびに同時効後再加熱急冷処理を施した。マイクロ組織は、走査電子顕微鏡 (SEM), エネルギー分散型 X 線分光装置 (EDX), X 線回折 (XRD), 透過型電子顕微鏡 (TEM) および高分解能透過型電子顕微鏡 (HRTEM) を用いて評価した。力学的特性評価には、ビッカース硬さ (HV) 測定および引張試験をそれぞれ行った。

3. 研究成果

LRS 材のマイクロ組織は、 α , α_1 および α_2 相で構成され、 β 相は認められなかった。また、同材では、1123 K の溶体化処理で α 単相組織化し、その後の時効処理にて β 相の析出が確認された。しかし、再度 1123 K で溶体化処理を行うことで、同相は消失した。この時効処理後再加熱急冷処理した LRS 材の硬さは、LRS 材のそれとほぼ同じであった。これは、時効処理で析出した数百 nm 程度の微細な β 相の消失に起因すると考えられる。一方、AS 材では、 α_1 , α_2 および β 相が混存していた。この β 相は、1123 K の溶体化処理で消失することはなかった。一方、時効処理後再加熱急冷処理した AS 材の硬さが加熱急冷処理した同材と比較して減少しなかった。この場合、AS 材と比較してコントラストの異なる領域が部分的に確認された。これは、高温で析出した数十 nm 程度の L_{10} 型規則相である準安定 β' 相の存在に起因すると考えられる。

4. まとめ

AS 材に存在する β 相は、高温での加熱急冷処理でも消失しない。 α_1 , α_2 および β 相を呈する AS 材では、高温での加熱急冷処理にて母相から β' 相が析出するため特異硬化を示すと考えられる。

研究課題名
非磁性金属中に形成された Co,Fe 微粒子の構造と磁気特性の関係

研究代表者名
横浜国立大学・大学院・竹田真帆人

研究分担者名
横浜国立大学・大学院・姜 星
横浜国立大学・大学院・野口祐太

1. はじめに

時効処理と言われる固相相変態の手法を用いると、非磁性粒子を非磁性金属中に形成させることができる。この手法を用いると、(1) 粒子の大きさや分布、粒子間距離を連続的に変化させることが可能である、また(2) 人工薄膜の手法に比べると、平衡状態に近い組織発展やそれに伴う物理的特性を調べることができる。電子顕微鏡を用いた一連の研究により、磁性粒子では従来の析出理論では説明の付かない現象が見られることが明らかになっている。このような現象が生じるためには、通常の析出現象で見られない何らかの相互作用が働くことが必要である。本研究では、磁気的な相互作用の観点から上述の現象理解が可能かどうかを検討する。

2. 研究経過

本研究課題に関連して、これまでに銅中の鉄、コバルト、鉄・コバルト、ニッケル・鉄、ニッケル・コバルト微粒子の組織形成を TEM 明視野像観察、高分解能像観察、EDX、EELS 分析等の電子顕微鏡学的手法によって調べた。また微粒子の磁化についてはローレンツ顕微鏡法の応用も行っている。世界的には GMR 研究関連で上記の合金材料に関する多くの研究論文が出されている。微粒子磁性には組織と物性の対応関係を詳細に調べることが重要と考えられるが、必ずしもこれまでに十分な研究が行われている訳ではない。ナノ微粒子の磁性に関しては、構造感性が大きいと考えられている。研究の進展には、磁性物理と組織形成に関する詳細な議論が必要になっている。

3. 研究成果

2009 年度の共同研究については、申請者の研究室で作製した磁性微粒子を含む Cu-Ni-Fe 合金試料に関する研究を実施することになった。この合金は、初期で均一に球状析出粒子が母相に分散するが、その後立方体形状に近づき、更に母相の 1,0,0 方向に一次元配行する。更に時効が進行すると枕木状の配行が生じる。時効条件により析出形態が大幅に変化し、相変態の観点からも興味深い合金であることが分かった。析出状態の違いによる磁気抵抗変化に興味を持たれたので、高梨教授、水口将輝准教授に対応頂き、ナノ磁性粒子を含む熱処理材料の磁気抵抗 (MR) 測定を行った結果、測定温度 3.5K、磁場範囲 15kOe の条件で、約 5 % の MR 値が得られた。

4.

GMR 効果の研究では、多くの場合スパッタ薄膜等が利用されている。この方法では合金法で困難な種々の利点 (合金組成や急冷状態の達成等) がある。しかし上記の手法では、組織への次元依存性の効果等が入り得るため、組織と物性の関連性研究ではバルクの手法が優位性を持つ面もある。本課題で用いる手法は、古典的な方法であるが、組織と物性との連続的な変化を調べる意味では価値があると考えられる。2009 年度の共同研究は、新規課題であったために、多くの研究結果を出すには至らなかったが、上記の実験結果は、この系が GMR の性質を持つことを示唆しており、更に詳細を調べることによって、実用的材料開発の方向性の指針を得る可能性を秘めていると考えられる。ナノ磁性粒子の磁性と組織的特徴の関係を明らかにすることは、この研究分野では重要な課題であり、研究の継続を予定している。