

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、峯野慎也、小野寺直利、岩瀬 彰宏
東北大学金属材料研究所・今野 豊彦

1. はじめに

内部状態がアモルファスの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。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。昨年度の研究によって構造緩和過程において Zr 系のバルク金属ガラスでは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ことを報告した。本年度は組成の異なるバルク金属ガラスを作成して、組成による緩和過程における自由体積変化の違いに着目して研究を行った。

2. 研究経過

傾角鋳造法により $Zr_xCu_{90-x}Al_{10}$ ($x=50\sim60$)の複数の組成のバルク金属ガラスを作成した。これらの試料を各種測定に適した形状に切り出し、ガラス転移点及び結晶化温度の測定を行い、それぞれガラス転移温度以下での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)測定評価などを行った。ガラス転移温度等の決定は示差走査熱量測定[DSC (Differential scanning calorimetry)]によって行った。

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陽電子寿命はいずれの合金組成においても減少し、陽電子が検出している自由体積(空隙)の収縮を観察した。しかし、減少の割合は組成に依存しており、この3元系ではZr濃度が高いほど緩和する自由体積の量が小さいことがわかった。この自由体積変化の割合はマクロな変化である密度の増加量が、Zr濃度が高いほど小さくなる傾向とも一致することがわかった。(図1、2)しかし、図2に見られるようにZr濃度の高いZr60Cu30Al10では密度変化は小さくなるものの、自由体積の直接的な変化に対応する陽電子寿命値はほとんど変化しなくなる事がわかった。この実験では空隙のサイズ分布までは評価していないことと、自由体積の絶対量が100at.ppm以上の濃度範囲での変化では陽電子寿命値に明確な変化が現れないことから、可能性としては、全体的な自由体積のサイズ緩和ではなく一部の自由体積の消滅がおこっている事が示唆される。これらの成果は下記の2件の論文に発表済みである。

- ・ Effect of thermal annealing on the local structure in ZrCuAl bulk metallic glass, A.Ishii, A.Iwase, Y.Fukumoto, Y.Yokoyama, T.J.Konno, F.Hori, *Journal of Alloys and Compounds* 504S (2010) S230-S233
- ・ Relaxation Behavior of Zr-Cu-Al Ternary Bulk Glassy Alloy Studied by using Positron Annihilation Techniques, A.Ishii, S.Mineno, A.Iwase, Y.Yokoyama, T.J.Konno, and F.Hori, *Materials Science Forum* Vols. 654-656 (2010) pp 1070-1073

4. まとめ

本年度は、組成の異なるバルク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

緩和過程過程における自由体積の収縮による緩和量は組成に依存して Zr 濃度が高いほど小さくなること
 がわかった。現在、さらに組成範囲を広げて $Zr_xCu_{90-x}Al_{10}$ ($x=70\sim45$) までの合金作成を計画しており、緩和
 の濃度依存性について詳しく検討する予定である。

図 1 Zr50Cu40Al10 の構造緩和過程
 に於ける密度と陽電子寿命の変化

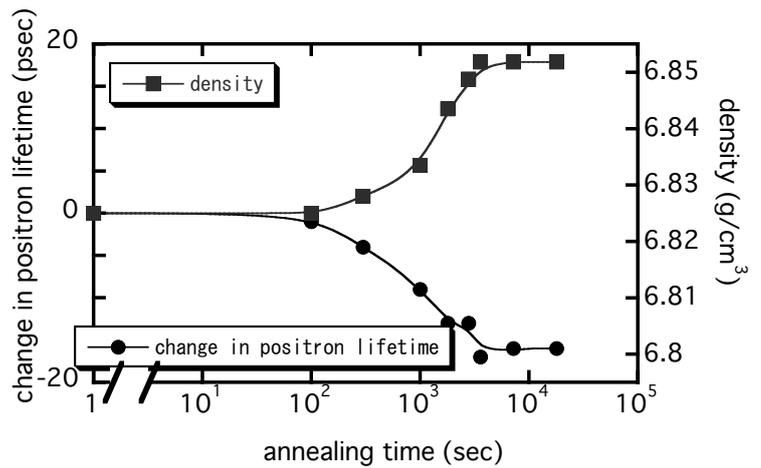
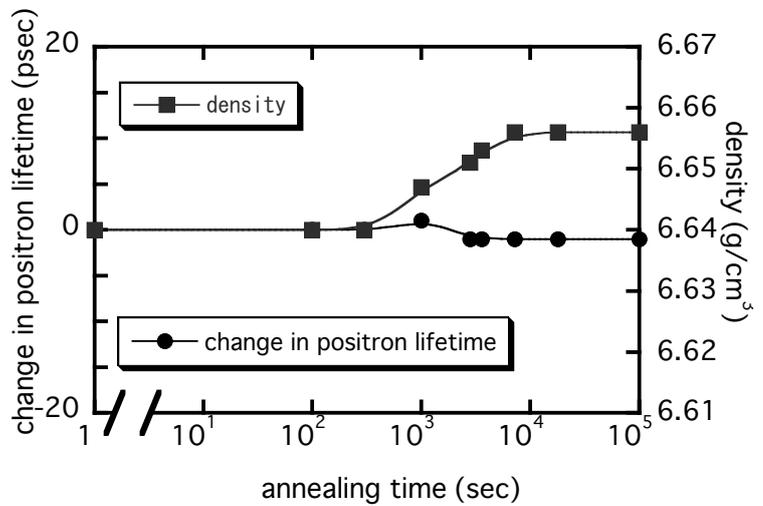


図 2 Zr60Cu30Al10 の構造緩和過程
 に於ける密度と陽電子寿命の変化



研究課題名

第一原理分子動力学シミュレーションによるリチウム伝導体の研究

研究代表者名

産業技術総合研究所・ナノシステム研究部門・土田 英二

研究分担者名

産業技術総合研究所・ナノシステム研究部門・森下 徹也
東北大学・未来科学技術共同研究センター・池庄司 民夫

1. はじめに

東北大学金属材料研究所において研究されているリチウム合金は、水素吸蔵機能を示すと同時に高いリチウム伝導特性を持つという非常に興味深い性質を持っている [1]。従って多くの研究者が関心を持っており、この系のミクロな構造やダイナミクスに関して数多くの研究が行われて来たが、未だ完全に解明されてはいない。特に高温相においては非調和的な運動が重要な役割を持つこともあり、不明な点が多い。今後の機能向上を目指す上で、原子レベルの理解は非常に重要であり、我々は大規模な分子シミュレーションを用いてこれらの点を解明することを目標としている。

2. 研究経過

産総研側のグループでは効率の良い第一原理分子動力学プログラム **FEMTECK** の開発を進めてきた。このプログラムについては文献[2]に概略を紹介しているが、既存のコードと比べて (i) 並列性能が優れている (ii) オーダーN法を実装している、という二つの大きな特長を持っている。具体的には、100並列を超えるような大規模並列計算機上でも十分な性能を発揮することができ、日常的にこの程度の計算機資源を使用している。最大では4096並列まで動作確認を行っている。また、1000原子を超えるような大規模系のシミュレーションを行う場合には従来の計算方法で十分な統計精度を達成することは困難であり、オーダーN法を使用することで初めて現実的な計算コストでシミュレーションを行うことが可能になると言える。

本プロジェクトではこのプログラムを用いて、様々なリチウム合金の性質を定量的に調べることを目指している。特に、構造最適化だけではなく分子動力学計算を行うことにより、高温相における安定構造や振動スペクトル、リチウムイオン伝導のメカニズム等を解明することを目指して研究を進めた。シミュレーションを行う際の初期構造や組成に関しては金属材料研究所の折茂グループが提供し、それに基づいて我々のグループでシミュレーションを行った。また、複数回相互訪問を行うことによって情報の共有を行った。

3. 研究成果

2010年度は LiBH_4 系の高温相におけるリチウム伝導の詳細なメカニズムについて研究を進めた。1200原子から成る大規模なユニットセルを用いて第一原理分子動力学計算を行い、解析を進めた。PBE型の交換相関エネルギーを使用し、また擬ポテンシャルを用いることで価電子のみを陽に扱った。このシミュレーションの結果から、以下のようなことが分かった。(i) 高温相においてはリチウムイオンが本来の安定位置を中心として上下に分離したような分布をしている (ii) 本来の安定位置と同一面上に準安定なサイトが生成される (iii) これらの構造変化の結果、リチウムイオン伝導が効率よく、協同的に進むことが分かった。この他、活性化エネルギーや拡散係数などについても議論を進めた。

4. まとめ

2010年度の成果については論文にまとめて投稿中であつたが受理され、まもなく出版予定である [3]。また純粋な LiBH_4 系についてはかなり研究が進んだため、2011年度は陽イオン或いは陰イオンを他のイオンで置換した場合についても検討を行う予定である。

[1] 松尾元彰、折茂慎一：「リチウムボロハイドライド LiBH_4 での多様なエネルギー関連機能」、*固体物理* **43**, 921-927 (2008)。

[2] 「有限要素法に基づく第一原理分子動力学法について」、土田 英二、*東京大学情報基盤センターニュース* 2009年特集号。

[3] T.Ikeshoji, E.Tsuchida, T.Morishita, K.Ikeda, M.Matsuo, Y.Kawazoe, and S.Orimo, "Fast-ionic conductivity of Li^+ in LiBH_4 ", *Phys.Rev.B*, in press.

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、埴 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

Co-Cr-Mo 合金は強度および耐食性に優れるために歯科用金属として義歯床などに使用される。しかし、本合金は延性が低いことから、わずかな塑性変形によって破壊する可能性がある。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 には毒性の危険があるため、その使用は好ましくない。ところが Ni を添加していない 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、室温において非熱的に ϵ 相 (hcp) が形成されるために Co-Cr-Mo 合金は硬くなり、塑性変形能に乏しい。さらに casting 時に形成する dendrite 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阻害される。前回大会において、著者らは Co-Cr-Mo 合金に窒素 (N) を添加することにより、室温において γ 相を安定し、強度と延性が大きく向上することを見出し、N は Co-Cr-Mo 合金の機械的特性を大きく変化させる元素であることを示した。一方で歯科用 Co-Cr-Mo 合金は、研磨と切削による調整が必要不可欠であることが知られており、その加工性を評価する上で、合金の硬さは重要な機械的特性の一つである。本研究では Co-Cr-Mo 合金中に含有する Cr および N に注目し、Co-Cr-Mo 合金の硬さに与える Cr および N 濃度の影響について評価を行った。また、硬さと引張特性との関連について検討した。

2. 研究経過

高周波誘導溶解炉を用いて、Cr 濃度を変化させた Co-(20,23,26,29,33)Cr-5Mo を基本組成 (N 無添加群) とし、これらに N を添加した Co-(20,23,26,29,33)Cr-5Mo-N 合金 (N 添加群) を作製した。以降これらの合金を N 添加および無添加により分類し、Cr 濃度にて呼称する (例: N 添加 33Cr)。N の添加には Cr_2N を使用した。これらの母合金を用いて遠心 casting 機にて casting を行い、引張試験片を作製した。金属片の溶解方式はアーク溶解であり、電流は 200A、溶解時間は 50 秒である。引張試験片の形状はダンベル状であり、標点部の直径は 3mm、長さは 15mm とした。この試験片基底部より、厚さ 2mm、直径 6mm の円盤を切り出し、自動回転研磨機を用いて鏡面研磨を施したのち、硫酸-メタノール混合液を用いて電解研磨を行った。この試料に対して、光学顕微鏡 (OM)、X 線回折装置 (XRD) を用いて組織解析を行った。また、微小硬度計を用いてビッカース硬さ試験を行った。測定条件は荷重 500g、押し込み時間 30s とし、各 15 回の測定を行った。

3. 研究成果

OM による組織観察の結果、窒素添加および無添加にかかわらず全ての合金において casting 材特有の dendrite が確認された。N 無添加 29Cr および 33Cr では、dendrite 界面において介在物が存在していた。N 添加群においては、33Cr に介在物が確認されたが、それ以下の濃度では確認できなかった。

N 無添加群では、他の合金に比べて 33Cr が有意に高い値を示した (右図)。これは dendrite 間に存在する介在物 (σ 相) による影響であると考えられる。一方、N 添加群では、29Cr, 33Cr において硬さが高い値を示した。29Cr には介在物が見られないことから、硬さの増加は窒素の固溶硬化が主要因であると考えられ、33Cr においてはこれに介在物の影響が加わっているものと考えられる。N 無添加および N 添加 33Cr の硬さは同等の値を示すが、N 添加材の 0.2% 耐力は無添加材に比べて 2 倍高い値を示し、硬さと強度は異なる傾向を示すことが明らかになった。

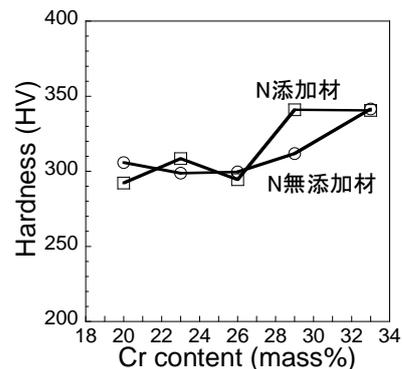


図 Co-Cr-Mo 合金の硬さにおよぼす窒素添加の影響

4. まとめ

Co-Cr-Mo 合金に窒素を添加した場合、硬さに与える変化は小さく、引張特性ほど明瞭な変化は認められなかった。今後は Co-Cr-Mo 合金の切削性に与える窒素添加の影響を調べ、引張特性もしくは硬さの何れが影響を与えるパラメータであるかを検討する予定である。

プラズマ窒化技術の開発と窒化膜の解析

研究代表者名

東洋大学・理工学部・岡本 幸雄

研究分担者名

東北大学・金属材料研究所・我妻 和明、佐藤 成男

1. はじめに

プラズマ窒化による表面処理は耐摩耗性や疲労強度の向上、さらに、耐食性の向上に際だつ効果をもたらす。このため、鉄、チタン、アルミなどの素材に表面処理がなされ、材料の高機能化の技術として利用されている。現在、プラズマ窒化処理は、低真空下で生成した窒素プラズマを、高温に保持された試料の表面と窒化反応させて行われている。

しかしながら、形成された窒化層の特性は、窒素分圧に大きく依存し、窒素分圧が低い場合には、十分な窒化反応が生じなく、処理に長時間を要している。このため、窒素圧力の高圧化が最大の課題となっている。

本研究では、マイクロ波(2.45 GHz)電力を用いて生成した大気圧窒素プラズマにより窒化膜を作製するプロセスを開発し、高性能の窒化膜を短時間で実現させることを目的とした。

さらに、一般にプラズマ窒化は高温下で行われるため、素材により組織変化はじめ析出物粗大化や相変態等の好ましくない現象が生じている。そのため、表面窒化処理の利用できる素材は限られている。そこで、低温で表面を窒化できる処理法を開発することも目的とした。

これらの開発において、成膜時のプラズマ発光特性と形成された薄膜の構造・電子状態の解析から、窒化のメカニズムを詳細に解明する。

2. 研究経過

平成 21 年度の研究から、大気圧下でのマイクロ波誘導プラズマ (MIP) の発生とそれによる窒化処理法の試みがなされた。この研究では、鉄表面の窒化処理がなされ、従来数時間要したプロセス時間を数十秒の極めて短い時間でなし得ることが確認された。平成 22 年度はさらにステンレス鋼などの実用鋼を対象としたときの作製条件の検討を行った。また、大気圧下のマイクロ波誘導プラズマの特性を理解するため、窒化反応にかかわるラジカル種やイオン種を二次元分光装置から定量的に診断し、成膜メカニズムの究明に取り組んだ。

3. 研究成果

Fig.1 に窒化処理を行う際のマイクロ波誘導プラズマ発生装置の模式図を示す。ステンレス鋼の窒化は SUS430 をテストピースとして用いた。クロムの不働態皮膜を除去するため、アンモニア (3%) または水素 (3%) - 窒素混合ガスをチャンバー内に導入した。作製された窒化膜は X 線光電子分光法 (XPS) にて解析した。XPS は N-1s、Cr-2p、Fe-2p のスペクトルを測定した。この結果から、表面窒化は Fe には生じず、Cr に対してのみ生じ、CrN を形成することが確認された。XPS のスパッタリングによるデプスプロファイルから各元素の深さ方向分布を解析した結果を Fig.2 に示す。数百 nm の深さに対し、10% 以上の窒素が均一に分布していることが理解された。以上の結果から、本手法による窒化プロセスがステンレス鋼においても有効であり、また、Fe-Cr 系合金では、その窒化が Cr に対し優先的に作用することが明らかになった。

プラズマ中のガス分子の励起状態評価は、

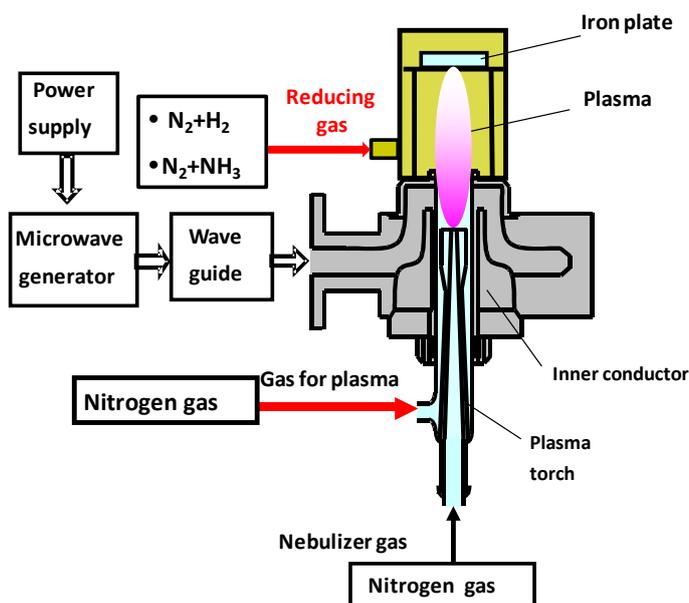


Fig. 1 Schematic diagram of Okamoto-cavity MIP for nitriding.

プラズマに対し横方向に設置した分光装置を用いて観察した。その測定には、メージ分光器(分光計器株式会社, 12580)と CCD 検出器(PCO , sensicam 370KD-H)を連結した装置を用いており、波長ごとに2次元イメージを撮影した。窒素プラズマの場合、励起された N_2^+ と N_2 ラジカルが脱励起するときに発光する。そこで、 N_2^+ と N_2 ラジカルそれぞれのバンドヘッドスペクトルを示す波長、391.4nm 及び 337.1nm の2次元イメージを撮影した。典型的な測定イメージとして、マイクロ波出力: 600W、プラズマガス流量: 14 L/min で観測された N_2^+ および N_2 のバンドヘッドスペクトルを Fig.3 に示す。いずれのスペクトルも互いに同様な形状であり、窒素の励起子が同様な分布状態を持っていることが明らかになった。また、その強度分布の詳細な解析から、励起窒素分子が窒素イオン分子よりも緩やかな減衰を示すことが明らかになった。窒素分子イオンは励起窒素分子より高い励起状態にあるため、脱励起が相対的に早く進むためと考えられる。

プラズマの生成状態に大きな影響を与える、マイクロ波電力とプラズマガス流量を変化させながら、大気圧窒素プラズマのイメージを撮影した結果、励起窒素分子、および窒素分子イオンの絶対強度は上昇するが、その相対比はほとんど変化しないことが確認された。つまり、マイクロ波電力とプラズマガス流量はプラズマの励起平衡(温度)に対し、ほとんど影響を及ぼさないことを示唆している。この現象を作製された窒化膜との相関を考えると、形成される窒素膜の膜厚は、マイクロ波電力とプラズマガス流量により顕著に変化しているが、それはプラズマの励起平衡の変化によるものではなく、励起密度の絶対量の変化によることを示唆している。

4. まとめ

大気圧下で生成したマイクロ波誘導窒素プラズマを用いた窒化処理プロセスの構築とメカニズムの究明を試みた。主な成果は次の通りである。

- 1) 還元ガスを反応チャンバーに導入することで、不動態皮膜が形成されているステンレス鋼においても表面窒化処理ができた。Fe-Cr 系合金の場合、Cr が優先的に窒化されることが確認された。
- 2) プラズマの励起状態を2次元分光装置を用いて評価した。その結果、励起窒素分子および窒素分子イオンは同様な分布を示した。また、マイクロ波出力を変えても、全体的な励起密度は変化するが、プラズマ励起の平衡に顕著な変化は生じなかった。

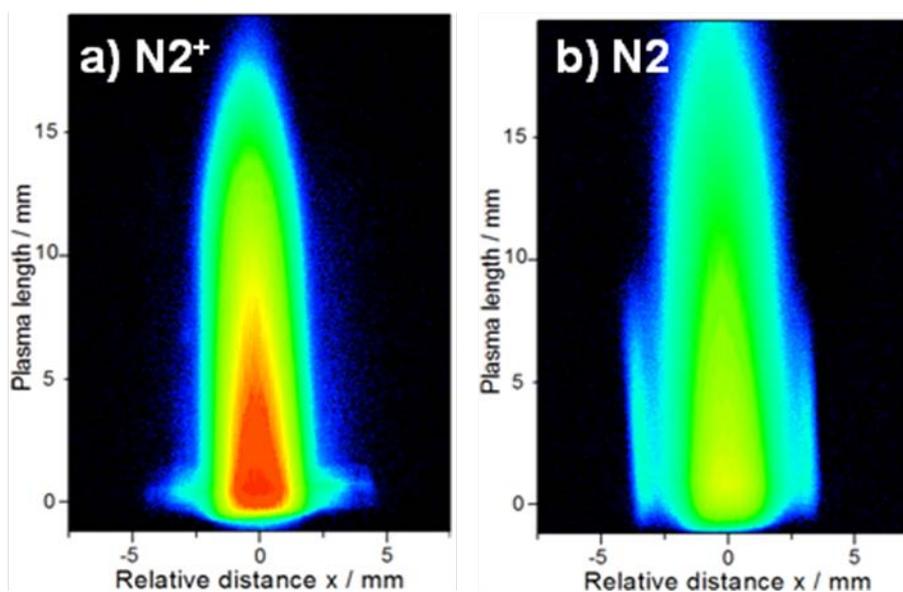


Fig. 3 Spectra image of band head of a) N_2^+ and b) N_2 measured at a power of 600 W. The N_2 gas was supplied at a flow rate of 14 L/min.

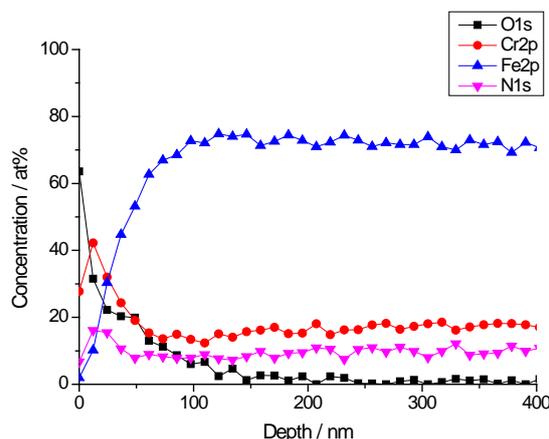


Fig. 2 Depth distribution of the elemental concentration in the layer formed on SUS430 plate. N_2 - H_2 (3%) mixture gas was introduced into the reaction chamber.

研究課題名 リチウム電池電極反応における合金負極材料の電子構造解析

研究代表者名
名古屋工業大学・物質工学専攻・中山将伸

研究分担者名
東北大学・金属材料研究所・木口賢紀

1. はじめに

リチウムイオン電池の負極材料として、現行のカーボン材料よりも容量が2倍以上大きい合金系負極が注目されている。これらの材料は、充電放電反応に伴って不可逆反応がみられるが、これはリチウム合金化反応の低い速度論特性に由来すると現象論的に理解されている。[1,2]

リチウムの挿入脱離反応における速度論は、電解質相における脱溶媒和過程などが作用するという報告があるが、電極側の構造や特性によって影響するという明瞭な報告は少ない。我々は、リチウムイオン挿入反応の初段階で核生成が生じ、その後生成した結晶核を中心に核成長する過程も反応律速を引き起こすというモデルを検討した。そこで本研究では、そのモデルの妥当性を電気化学的な測定によって検討するとともに、核生成によって分相した二つの相を電子顕微鏡に搭載された EELS によって観測できるかどうかを第一原理計算(DFT)と多重散乱理論計算(MST)によって検討した。

[1] Construction of the Ternary Phase Diagram in Li-Cu-Sb System as Anode Material for Lithium Ion Battery, S. Matsuno, M. Noji, T. Kashiwagi, O.M. Nakayama, M. Wakihara, J. Phys. Chem. C, 111, 7548-7553, 2007

[2] Dynamics of Phase Transition in Li-Cu-Sb Anode Material for Rechargeable Lithium Ion Battery, S. Matsuno, M. Noji, O.M. Nakayama, M. Wakihara, Y. Kobayashi, H. Miyashiro, J. Electrochem. Soc. 155, A151, 2008

2. 研究経過

研究対象としては、可逆性に優れる Cu_2Sb 負極合金を対象とした。 Cu_2Sb 相にリチウムイオンを挿入した中間相である $\text{LiCuSb-Li}_2\text{CuSb}$ 二相共存系に対して、本研究で考案した定電流滴定法によって電気化学挙動を観察した。密度汎関数理論(DFT)と多重散乱理論(MST)を用いた第一原理計算により、 LiCuSb および Li_2CuSb 金属の理論 EELS スペクトルを計算した。ソフトウェアには、VASP および FEFF を用いた。

3. 研究成果

図 1 は定電流滴定法によって得られた、 $\text{LiCuSb-Li}_2\text{CuSb}$ 相へのリチウム挿入反応による応答電位変化である。電流量を増やすに従い応答電位変化は、従来の拡散的挙動から、反応初期に電位が立ち上がり、その後低下するという結果になった。これは、電流値が向上すると核生成・核成長機構が反応律速になることを示唆しているものと考えられる。

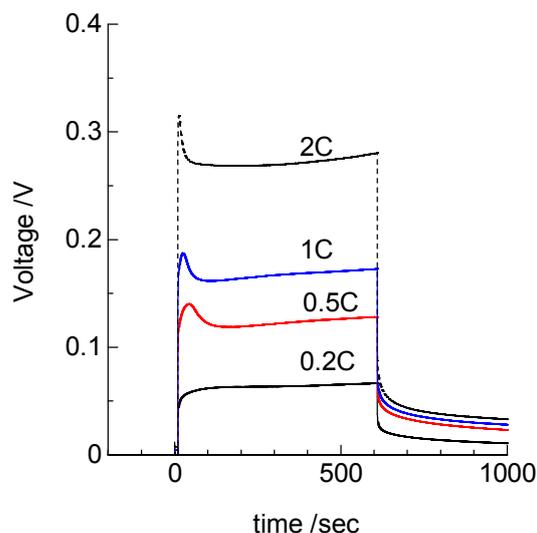


図 1 定電流滴定法による分極プロファイル測定結果
C は電流の単位を表わす。

次にこのような現象論を、今後電子顕微鏡等で直接観察ができるかという点について、第一原理計算により検討を行った。図2は、MST計算によって算出したLi K-edgeのEELSの理論スペクトルである。なお、結晶構造の最適化はDFT計算により行った。LiCuSb-Li₂CuSb相はどちらも立方晶を有し、CuSb配列は同等でありLiイオンの配列のみが異なるため、従来の回折法などで2つの相を区別することが難しかったが、EELSスペクトルは、リチウムイオンの位置する対称性（6配位または4配位）の違いにより大きな変化を示した。具体的にはLiCuSb相の場合は低エネルギー側に鋭いピークを持つが、Li₂CuSb相では約5eVほど高エネルギー側で最大ピークを示すことが分かった。このことより、核生成過程で分相するLiCuSb-Li₂CuSb相をEELSによって検出可能であることが示された。

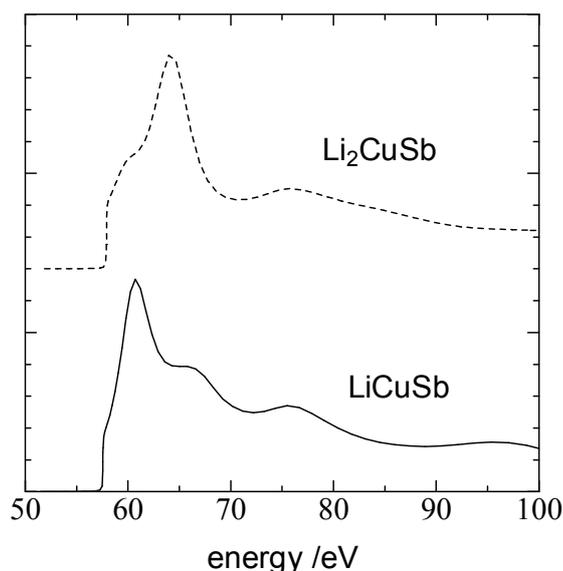


図2 MST計算によって算出されたEELSスペクトル

4. まとめ

リチウムイオン電池における界面電荷移動反応の速度論について検討した。特に電極材料が及ぼす速度論への効果は、いままで定性的な反応モデルがなかったが、電気化学測定の結果、核生成・成長モデルが律速であることが現象論的に提起できた。今後、核成長によって形成される2つの相について、直接観察が必要であるが、2相のどちらも類似した結晶構造をしているため、判別が困難である。しかし、EELSスペクトルのシミュレーションを第一原理計算によって行った結果、2つの相の判別が可能であることが分かった。今後の研究によって、核生成・成長機構を直接電子顕微鏡観測していきたいと考えている。

βチタン合金の相安定性と機械的性質

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

純チタンにβ安定化元素を添加し、高温相を急冷することによって得られる準安定βチタン合金は、組成によって、低弾性、超弾性、形状記憶など、さまざまな機能の発現が期待できる。それらの機能はβ相の相安定性と密接に関連しており、申請者は、Ti-Cr系準安定βチタン合金の相安定性と機械的性質の関係を広範囲に渡る組成範囲で調査してきた。そのなかで、Ti-Cr-Sn-Zr合金では、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領域の合金で、低弾性と応力誘起変態を示すことを見いだした。

本研究の目的は、Ti-Cr-Sn-Zr準安定βチタン合金の相安定性および変形機構を明らかにすることによって、低弾性特性の発現機構を解明し、低弾性かつ高強度なチタン合金を見いだすとともに、あらたな機能性チタン合金開発への指針を得ることを目的としている。

2. 研究経過

Ti-Cr-Sn-Zr合金において、ヤング率の極小値を与えるCr, Sn, Zr元素の組成を調査した。

これまでのTi-Cr-Sn-Zr合金の組成とヤング率から、ヤング率の低化は強度の低化を招き、低弾性と高強度の両立には、さらなる加工熱処理プロセスなどの工夫が必要であることがわかっている。そこで、ヤング率の極小値を与える合金組成をとりあげ、低弾性チタン合金の高強度化を図る熱処理および加工プロセスを明らかにすることとした。おもに、加工熱処理による組織の微細化と集合組織利用により、低弾性と高強度の両立を図ることとした。

本合金系は、マルテンサイト変態温度が摂氏零度近辺となる組成で低弾性と応力誘起変態を示すことから、構成相のマルテンサイト変態温度、相安定性と変形機構の関係を明確にし、繰り返しひずみ実験などを通して超弾性特性の発現があるか調査することとした。

3. 研究成果

本年度は、Ti-Cr-Sn-Zr合金のヤング率の極小を示す合金組成を明らかにするとともに、超弾性特性の発現との関連もあきらかにした。日本金属学会での講演大会で、その成果を報告するとともに、2件の国際会議でも報告し論文集として出版された。

主な成果は、低弾性を示す合金組成を明らかにしたこと。低弾性とβ相の相安定性が密接に関連していることを示したこと。応力誘起変態の可逆的な変態で、一部の組成の合金で著しい超弾性特性を示すことをあきらかにしたことである。

1. 村山洋之介、佐々木秀一、木村久道、千葉晶彦：高Zr添加Ti-Cr-Sn-Zr合金の機械的性質；日本金属学会講演概要集、2010年秋期（第147大会）、pp.398

2. Y. Murayama, S. Sasaki, H. Kimura and A. Chiba: Mechanical Properties of Ti-Cr-Sn-Zr Alloys ; Materials Science Forum, vol. 638-642, 2010, pp635-640

3. Y. Murayama, S. Sasaki, H. Kimura and A. Chiba : Phase Stability and Mechanical Properties of Ti-Cr Based Alloys with Low Young's Modulus ; Materials Science Forum, vol. 654-656, 2010, pp2114-2117

4. まとめ

Ti-Cr-Sn-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、準安定β相が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。加工熱処理により微細組織にすることにより、応力誘起変態開始応力は変わらないが引っ張り応力は上昇した。一部の合金では、4%を越える回復ひずみの超弾性特性を示した。

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・田中友己, 赤木智行, 本田研二郎 (博士前期課程学生)
東北大学・金属材料研究所・古原 忠, 宮本吾郎

1. はじめに

α 鉄 (フェライト) 中に固溶した炭素・窒素と合金元素の相互作用は極低炭素鋼・窒素鋼の特性を支配する因子であり, この相互作用の定量的指標である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は学術的にも実用的にも重要である. 融鉄および γ 鉄については1950年代より多くの高温熱化学的実験がなされデータがある程度蓄積されているが, 工業材料として最も重要な α 鉄における相互作用に関しては研究報告自体が少なく, 信頼できるデータは数例しかない. 本研究では, フェライト鋼の重要な添加元素 M について純度の高い希薄 Fe- M 合金を作製し, ごく微量の炭素あるいは窒素を添加して炭素・窒素の平衡固溶度と拡散挙動に及ぼす合金元素の影響を調べ, 統計熱力学モデルにもとづく解析によって $M-C$ および $M-N$ 原子間の相互作用エネルギーを評価する. これにより, 溶質原子間の相互作用の学理を確立するとともに, ナノスケール微細組織制御にもとづくフェライト鋼の材料設計の指針となる基礎データを整備する. 今年度は M としてクロムを取り上げて研究した.

2. 研究経過

高純度の鉄とクロムを素材に用いて, 0.3 から 1.8 at.% Cr を含有する Fe-Cr 希薄合金 (α 単相) をアルゴンアーク溶解により作製した. 直径 1 mm の線状に成形した試料に, 東北大学金属材料研究所に設置されている装置を用いて湿水素焼鈍を施し, 不純物として数十 at. ppm 含まれている炭素・窒素の濃度を 1 at. ppm のオーダーに低減させた. このうち, 大阪府立大学で前年度設計・製作した装置を用いて気相法により炭素あるいは窒素を 100 から 400 at. ppm 添加した. これらの試料を用いて, 二種の実験によって固溶クロムと炭素あるいは窒素の相互作用を定量的に評価した. (1) クロム濃度が異なる複数の試料を同一の炭素あるいは窒素ポテンシャル下で浸炭あるいは窒化し, 炭素あるいは窒素の平衡固溶度に及ぼすクロムの影響 (クロム濃度による炭素・窒素の吸収量の差違) を解析した. (2) 小さな弾性応力が加えられたときに固溶炭素原子あるいは窒素原子が結晶格子中の占有サイトを変えて応力を緩和する現象 (スネーク緩和) を測定し, その挙動に固溶クロムが及ぼす影響を調べた.

3. 研究成果

窒素の平衡固溶度に及ぼすクロムの影響を, クロム濃度 0 から 0.9 at.% の範囲で精密に評価した. 相互作用の現象論的指標である相互作用母係数 $\epsilon_N^{(Cr)}$ の値は, 836 K において -58.5 ± 3.2 , 863 K において -69.3 ± 3.0 と求められた. 置換型溶質原子であるクロム原子の第一近接八面体格子間位置が窒素原子の安定位置 (トラップサイト) であるとする, Cr-N 原子間の一対一の相互作用エネルギー ΔE の値は約 -0.25 eV である. スネーク緩和の測定においては, クロム濃度が 0.2 at.% までの希薄合金試料で過去に詳細な解析がなされ, 室温での相互作用エネルギーは約 -0.18 eV と評価されている (これは上述の値は有意に異なるが, 温度による差違と考えるべきかどうかは今後の検討課題である). 今回クロム濃度がより高い試料でスネーク緩和を測定したところ, 0.6 at.% Cr より高い濃度では複数 (おそらく 2 個) の Cr 原子による影響を受けている窒素原子の存在を示唆する結果が得られた.

いっぽう, 炭素についてはクロム濃度が 1.8 at.% までの範囲の試料で実験を行ったが, クロムによる影響は, 炭素の平衡固溶度においてもスネーク緩和においてもほとんど認められなかった.

4. まとめ

上述のように固溶クロムと固溶窒素原子間の引力的相互作用は明らかで定量的評価もできた. しかしクロムと炭素との相互作用は, 融鉄や γ 鉄においてはクロムと窒素との相互作用と同程度の引力的相互作用があることが知られているが, 本研究の結果によれば相互作用は窒素の場合よりもかなり弱いことが示唆される. 今後, より精密かつ詳細な実験を行って検討する必要がある.

研究課題名

単純熱処理を施した歯科用セミアジュラス合金の特異強化挙動を応用した高力学機能化

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、名城大学・理工学部・赤堀 俊 和、
東北大学・金属材料研究所・仲井 正 昭、東北大学・金属材料研究所・堤 晴 美

1. はじめに

最近、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申請者らにより報告されている。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、機械的強度が上昇し、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、機械的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た。このことは、単純な溶体化処理のみにより、機械的強度を制御できる新規なセミアジュラス合金として有望である。また、この特性を応用することにより、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なる。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、後熱処理によるミクロ組織変化と機械的強度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

本研究の供試材には、Au : 12.0, Pd : 20.0, Ag : 51.0, Cu : 14.5, Zn : 2.0, other : 0.5 mass% の組成よりなる市販の歯科用銀パラジウム銅金合金 (石福金属興業製、キンパラ S-12 合金) の圧延板を用いた。上述合金に種々の溶体化処理および溶体化時効処理を施した供試材ならびに液体急冷凝固した合金を試料とし、機械的性質評価として引張強さおよびビッカース硬を測定し、ミクロ組織評価として走査型電子顕微鏡 (SEM) にて構成相を観察した。また、各構成相は、SEM に付属しているエネルギー分散型 X 線分析 (EDX) 装置を用いて点および線分析および透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて詳細に評価した。

3. 研究成果

受け入れまま状態における歯科用銀パラジウム銅金合金のミクロ組織は、 α_1 および α_2 (α) 相の母相ならびに β (PdCu) 相で構成されていた。本合金はその後の溶体化処理により、 α 、 β および β' 相の相構成へ遷移した。液体急冷凝固法により作製された本合金のミクロ組織は、 α 、 α_1 および α_2 相の母相のみで構成されており、 β 相は認められなかった。また、同合金は、その後の溶体化処理により、 α 単相組織へ遷移した。この結果から、機械的強度に対する α 相の固溶強化の寄与度は β (β') 相析出強化のそれより比較的低いことが示唆された。

4. まとめ

・溶体化処理後のミクロ組織は、 α_1 および α_2 (α) 相の母相ならびに β 相から構成されている。1173 K の溶体化処理を施しても、 β 相は消失せず、母相のみにはならなかった。また、1023~1123 K の溶体化処理では、棒状の β 規則相が母相中に析出していたことが TEM 観察で明らかになった。本合金の溶体化処理による硬化機構は、溶体化温度による α 、 α_1 および α_2 の母相の固溶強化および結晶粒径により上昇すること、さらには β 相の微細析出および母相の結晶構造が fcc から準安定 fct 相 ($L1_0$ 型規則相) へ変化することに起因すると考えられる。

・ β 相は α_1 相内および α_1/α_2 境界に微細析出し、その後の溶体化処理温度の上昇に伴い、粗大化し、その体積率は減少した。また、 β 相内では、Cu 濃度の高い領域および Pd 濃度の高い領域からなる 2 種類の β 相の存在が示唆された。 β 相は 1073 K から徐冷した場合、粗大化傾向を示したが、硬さの変化は認められなかった。

・液体急冷凝固法により作製された本合金のミクロ組織は、 α 、 α_1 および α_2 相のみで構成されており、 β 相は認められなかった。そのため、液体急冷凝固法により作製された本合金では、 β 相が析出する時効処理時のみ硬化傾向を示した。

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・千星聡, 李海文, 折茂慎一

大学共同利用機関法人 高エネルギー加速器研究機構・池田一貴

1. はじめに

平成 21 年度の共同利用研究では、軽量で水素との反応性の高い C14 型ラーベス相 CaLi_2 と典型的な AB5 型水素貯蔵合金である LaNi_5 との合金化・化合物・複合物質の作製を目的として、両者をアーク溶解および高周波溶解して新規物質を作製し、どちらの場合もナノレベルの複合物質が得られることを明らかにした。

本研究では、さらに、(1) CaLi_2 と LaNi_5 の混合物のアルゴンガス中におけるメカニカルミリングによる合金化、および(2) 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る新規ペロブスカイト型水素化物の探索を行い、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)アルゴンアーク溶解法で作製した超軽量ラーベス相化合物 CaLi_2 と LaNi_5 を母合金とし、 CaLi_2 と LaNi_5 をそれぞれモル比 1 : 9 および 1 : 1 で粉末混合した系(それぞれ(A)および(B))を、アルゴンガス 0.1MPa 中で 12 時間ミリングし、その後熱分析と微細構造の観察によって熱処理温度を決定後、熱処理を行うことによって、 CaLi_2 と LaNi_5 による新規積層型化合物および両者が微細に複合化した試料の作製を行い、その水素化特性を明らかにすることを試みる。

(2)Ikeda 等^[1]によって予測されたペロブスカイト水素化物の生成可能領域を参考にして、ラーベス相 CaLi_2 にそれぞれ CaH_2 , SrH_2 および BaH_2 の試薬を等モル比で混合した粉末系について、3MPa の水素ガス中で 20 時間のミリングの後、300°C または 400°C で 3MPa 水素中 3 時間の熱処理を行って新規ペロブスカイト型水素化物の生成とその水素化特性の解明を試みた。

[1]K.Ikeda,S.Kato,K.Ohyama,Y.Nakamori,H.T.Takesita,S.Orimo: Scripta Materialia 55 (2006) 827-830

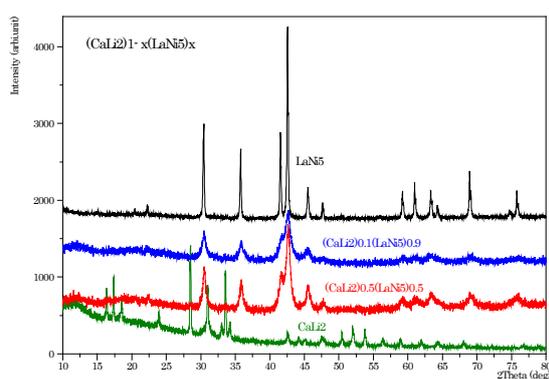
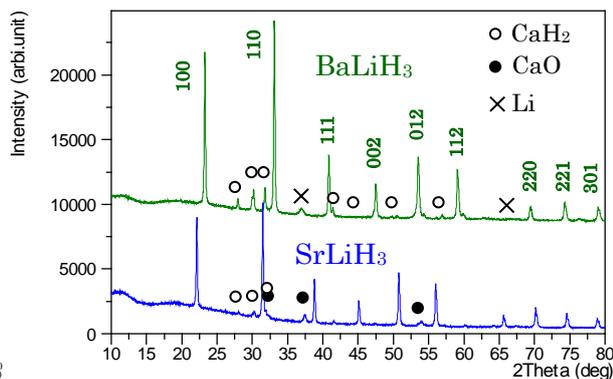
3. 研究成果

(1) 図 1 に示すように、両試料(A), (B)ともにミリング後は CaLi_2 の回折ピークが消失し、ブロードで強度の小さな LaNi_5 の回折パターンのみが観測された。現在、これら(A), (B)の試料について熱分析を行い、新たな積層物質を得るための熱処理温度の推定を行っている。

(2) 図 2 に示すように、わずかな不純物 (CaH_2 , Li , CaO) を含むものの、XRD 測定において鋭い回折パターンを示す結晶性の良いペロブスカイト型水素化物 SrLiH_3 および BaLiH_3 が得られた。一方 CaLiH_3 は生成せず、この結果は上記 Ikeda 等の予測と一致した。

4. まとめ

メカニカルミリング法により、 CaLi_2 と LaNi_5 の複合化による新規水素化物の作製を試みた。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る新規ペロブスカイト型水素化物の探索を行い、結晶性の良いペロブスカイト型水素化物 SrLiH_3 および BaLiH_3 を得ることができた。また、本研究で得られた CaLi_2 と LaNi_5 による新規複合化合物およびペロブスカイト型水素化物の水素化測定については、現在進行中である。

図 1. $(\text{CaLi}_2)_{1-x}(\text{LaNi}_5)_x$ の XRD パターン図 2. CaLi_2 をベースにして作成したペロブスカイト水素化物の XRD パターン

研究課題名
Ti合金を用いた新型菊花火の開発

研究代表者名
足利工業大学・機械工学科・丁 大玉

研究分担者名
足利工業大学・大学院工学研究科・泉 宏樹

1. はじめに

煙火星は主に酸化剤に過塩素酸カリウムを使用する牡丹と硝酸カリウムを使用する菊とに大きく分類することができる(煙火は花火の専門用語である)。煙火星の発色効果の種類は近年益々多彩なものとなり、各花火屋でもそれぞれ違った特色ある花火を見ることができ観客を飽きさせない素晴らしいものが多数ある。中でも牡丹は紅、青、緑、黄の基本となる色に加え中間色も豊富である。対して、菊は光の尾を引くという牡丹にはない特徴を持っており、花火の原点でもある炭の燃焼による和火に加え、チタンを使用した錦菊、アルミニウムを使用した銀菊などがあるが、その発色は牡丹のように多彩ではない。そこで、本研究では新しい効果として発色した菊花火を開発するために、発色する火花の発生が必要不可欠であると考へ、目的の効果を得るために実験、評価を行った。

2. 研究経過

本研究は以下のような実験を行った。

実験 金属粉の火花発生性質を調べる実験

菊花火の特徴である光の尾は金属粉の火花によるものである。よって、菊花火をより理解するために煙火組成物に金属粉を加えたときの燃焼特性について調べる実験を行った。

菊花火の煙火星の基本となる組成である黒色火薬を主成分とし、そこへ煙火組成物としてよく使われているマグネシウム、マグナリウム、チタン、アルミニウムをそれぞれ5%,20%,40%,60%加えたものを試料とした。

実験方法は、配合薬を長さ30mm、内径8mm、厚さ2mmの紙筒につめて、それを台上に立てて燃焼試料とし燃焼時間、発光スペクトルおよびスペクトル強度の時間変化は、浜松ホトニクス(株)製のスペクトロメータPMA-11C7473-36を用いて測定した。燃焼の様子は連写静止カメラ・ニコンD40とデジタルHDビデオカメラSONYHDR-XR100を用いて撮影・記録した。

実験 発色の温度条件を調べる実験

発色する火花を発生させるためには金属粉の燃焼と共に炎色剤が炎色反応を起こす必要がある。そこで、金属粉の燃焼温度によって発色可能であるか調べるために各色の発色種が発色し得る最低温度を調べる実験を行った。

発色種は赤色、青色、緑色、黄色、橙色の5種について発色の温度条件を調べた。配合薬は酸化剤として過塩素酸カリウムの高温系、硝酸カリウムの低温系に加えて、酸化剤と炎色剤の両方の役割を担う硝酸塩系を使用した。

実験方法は実験と同様に行った。

実験 発色する火花を発生させる実験

現在、煙火組成物として使われていない新たな組成物によって発色した火花の発生を試みた。

まず、はじめに炎色剤と火花剤のチタンを混合しただけの新たな配合の煙火組成物。次に、炎色剤となる元素と火花剤となる元素を含んだ新たな化合物であるアルミン酸ナトリウムを使用した煙火組成物。最後に、自ら作製した新たな素材を使用した煙火組成物について実験を行った。

新たな素材はTi-Cu合金、CIP成型素材、表面被覆素材の3種作製した。Ti-Cu合金は東北大学金属研究所にて作製した金属粉末に塩素供給剤として塩化ゴムを被覆したものを試料とした。CIP成型素材はAl粉末、酸化銅、塩化ゴムを等量ずつ配合したものを水圧圧縮装置(CIP)により圧縮成型し、粉碎したものを試料とした。表面被覆素材はAl粉末に1:1の割合で配合した酸化銅と塩化ゴムを混合し、遊星ボールミルで8時間攪拌する事によって表面被覆を行い試料とした。被覆後の試料表面を光学顕微鏡で観察・確認した。

配合薬は、過塩素酸カリウム 60%、フェノールレジン 10%、各素材 30%の割合で配合した。実験方法は実験と同様に行い、追加実験でアルミン酸ナトリウムを使用した煙火組成物でプレス星を作製し打ち上げ実験を行った。

3. 研究成果

実験では、燃焼速度、光度を増すのに一番有効な金属はマグネシウムである事がわかった。また、火花の発生が安定している事から菊花火の原料として有効なのはアルミニウムとチタンである事がわかり、金属粉の発色を定量的に確認したことで菊花火をより理解できた。加えて、チタンの火花が約 2300 、アルミニウムの火花が約 3000 で燃焼している事がわかった。

実験によって発色種生成に必要な温度条件は次のような結果となった。SrCl : 1334 、SrOH : 2532 、CuCl : 2098 、BaCl : 2271 、Na : 1312 、CaCl : 2350 。よって塩素を必要としない発色は Na と SrOH である事がわかり、黄色発色する Na が一番低温度で発色する事がわかった。また、アルミニウムと共に燃焼すればすべての発色種において発色可能である事がわかった。

実験の新たな配合では火炎は発色したが火花はチタン特有のもので火炎と火花の燃焼現象が完全に分離してしまった。よって、炎色剤と火花剤を別々に混合しても発色した火花は発生しない事がわかった。新たな化合物であるアルミン酸ナトリウムを使った実験では黄色火花の発生に成功したが、発光強度が弱くプレス星の打ち上げ実験で光の尾を確認する事が出来なかった。原因としてアルミン酸ナトリウムが化合物であるため反応性が低く発光強度が弱くなったと考えられる。新たな素材を使用した実験では Cu-Ti 合金と CIP 成型素材で青色火炎が確認でき、CIP 成型素材と表面被覆素材で青色火花の発生に成功した。しかし、こちらも発色が弱く、火花の発生も安定しなかった。

4. まとめ

発色菊花火の開発を目標に発色した火花の発生を達成するために、以上の様な実験を行ってきた。その結果から、発色した火花の発生という本研究目的は達成できたが、実用的な効果を得るまでは至らなかった。しかし、それぞれの実験において有意義な結果を得られたと考えている。

研究課題名

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
Effect of Austenite Grain Boundaries on the Morphology of Lath Martensite

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・大学院総合理工学研究科・一ノ谷 健太, 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、旧オーステナイト粒径や冷却速度と組織サイズの依存性などが明らかになっている。しかし、ラスマルテンサイトの特徴的な組織がなぜ出来るのかについては未だに説明できていない。これはラスマルテンサイトが微細かつ複雑な三次元組織を持つためである。

近年、透過型電子顕微鏡法／菊池図形解析法や走査型電子顕微鏡法／後方電子散乱図形解析法 (SEM/EBSP) といった局所結晶方位解析技術が進歩し、ラスマルテンサイトの結晶学的解析が容易に行われるようになった。さらに、金属材料の三次元組織観察も一般的になり始めている。この局所結晶方位解析技術と三次元可視化技術を使用することで、ラスマルテンサイトの組織形成メカニズムの手がかりが得られると期待される。報告者は今まで得られた知見とこれらの解析手法を元にラスマルテンサイトの生成初期を三次元的に観察し、ラスマルテンサイト組織と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して研究をおこなっている。

本報告ではラスマルテンサイトの組織形成を調べるために行った二種類の組織の解析について報告する。一つは高炭素鋼ラスマルテンサイトのブロックおよびパケット組織の解析で、もう一つは 18Ni マルエージング鋼を用いて行った組織形成初期の三次元解析結果である。

2. 研究経過

Fe-0.5C-2Mn(mass%)合金を 1273K で 1.8ks のオーステナイト化後、水中に焼入れて高炭素鋼ラスマルテンサイトの試料とした。得られた試料は全面ラスマルテンサイト組織であり、旧オーステナイト粒径は 21 μm であった。三次元解析はコロイダルシリカを使った機械研磨法と集束イオンビーム加工を使った研磨法の 2 種類のセクションング法で行った。組織観察は共に SEM/EBSD を用いて行った。機械研磨法では 1 回のセクション間隔は平均 0.19 μm で、主に旧オーステナイト粒とパケットの観察を行った。集束イオンビーム加工は 1 回のセクション間隔を 0.1 μm と設定した。この方法では微小領域の測定を行い、パケット内のバリエーションの分布について解析を行った。

18Ni マルエージング鋼は焼入れ性がよく、焼もどしにより微細な金属間化合物が現れる。その性質を利用し以下のような熱処理を行い、ラスマルテンサイト組織の生成初期の観察を行った。まず、完全にオーステナイト化した後にマルテンサイト変態開始温度直下まで急冷し、再び逆変態開始温度以下まで温度を上昇させる。この操作により急冷時に現れたラスマルテンサイトは焼もどされることになる。その後急冷し、残りのオーステナイトをマルテンサイト変態させる。焼もどされたマルテンサイトは金属間化合物の影響で腐食され易いので光学顕微鏡観察で容易に区別が付く。この光顕像を元に機械研磨法によるリアルセクションング法で三次元像を得、解析を行った。セクション間隔は平均 0.19 μm で、5 セクションに 1 回の割合で SEM/EBSD 測定を行った。

3. 研究成果

Fig. 1 に高炭素鋼ラスマルテンサイトの解析結果の例を示す。Fig. 1(a), (b)中の半透明オレンジ色で示してある領域が 1 つの旧オーステナイト粒界であり、その体積は 1835 μm^3 であった。この旧オーステナイト粒内で一番大きなパケット (Fig.1 (a)中の青色の領域) の体積は 506 μm^3 であり全体の 28% を占めていた。形状は二又に分かれており、別のパケットと絡まりあうように存在していた。また、このパケット以外にも 100 μm^3 以上の体積を持つ粗大なパケットが 5 つ観察され、その中には別のパケットを貫くように枝分かれをしているパケットが存在し、その領域は単一ブロックで構成されている傾向が見られた。粗大なパケットの界面を二面解析法で測定したが特徴は見られなかった。Fig.1 (b)は体積が 3 μm^3 以下のパケットを示しており、この旧オーステナイト粒内に合計 48 個存在した。一番小さなパケットの体積は 0.04 μm^3 であった。これら微細パケットは旧オーステナイト粒界に接しているものが 27 個、旧オーステナイト粒界に接しておらず粗大なパケット境界又はその内部に存在しているものが 21 個であった。形状は板状や球状の

ものがあり単一のブロックで構成されているものがほとんどであった。大きさの大きく異なるパケットが存在している事は極低炭素鋼と同じであるが、微細なパケットの量が非常に多くなっていること、そのサイズも非常に小さくなっていることが異なっている。また、すべてのパケットが旧オーステナイト粒界と接していた極低炭素鋼と異なり、高炭素鋼では接していない微細パケットが確認されている。これらの事から高炭素鋼では極低炭素鋼と比べ核生成率が高く、その結果パケットの数が増えたと考えられる。極低炭素鋼では現れなかったオーステナイト粒内でのパケットは、他のパケット境界が核生成サイトになって生じたと考えられ、これも核発生率の増加に起因するものと考えられる。パケット境界についても以下のように考えられる。極低炭素鋼ではパケットの数が少ないため、パケット同士がぶつかったところの界面はどちらかのパケットの晶癖面がパケット界面になることが多かった。しかし、パケットの数が増加するとパケット同士の衝突が多くなり、パケット同士が入り組むようになると考えられる。また、パケット同士が入り組むため特定のパケットの晶癖面が目立たなくなり、曲面の多いパケット境界になったと類推できる。

粗大なパケット内のブロックについて解析した結果、高炭素鋼のブロックは互いに網の目状に組み合わさっており、極低炭素鋼のような板状には見えない事が分かった。ただし、ブロック境界の面法線を解析すると、晶癖面に近い面法線を多く持つことが分かった。パケットを構成するバリエーションの分率を測定したところ、大体同じ分率を持つことが分かった。また、隣り合うバリエーションについても解析を行った結果、双晶の結晶方位関係を持つバリエーションの組み合わせが増えており、二次元観察の結果と一致していた。

18Ni マルエージング鋼に現れた初期ラスマルテンサイト組織をパケットごとに分類して観察及び解析を行った。その結果、初期に生成したパケットには旧オーステナイト粒の辺や頂点と接し面にそって成長しているパケットや粒内に食い込む方向に成長しているパケットが観察された。また、生成しているが成長していないように見えるパケットが観測された。各種類のパケットの大きさも異なっており、本来なら4種類存在するパケットの中でまったく観測されない種類のパケットも存在した。このことからパケットの生成は不均一であることが明らかになった。また、観察結果から初期組織は旧オーステナイト粒の辺や頂点から現れると類推される。

4. まとめ

本年度は高炭素鋼ラスマルテンサイトおよび 18Ni マルエージング鋼を用いた研究により以下のことが明らかになった。

1. 高炭素鋼ラスマルテンサイトで観察された粗大なパケットは極低炭素鋼ラスマルテンサイトで観察されたパケットと類似した形態をしていたが特徴的な界面を持っていない。
2. 微細なパケットは旧 γ 粒界に接しているものとそうでないものが確認されたが形状の違いは見られず1つの旧オーステナイト粒中に均一に分布していると考えられる。
3. 粗大なパケット内のブロックは互いに網の目状に組み合わさっており、極低炭素鋼のような板状には見えない。
4. 18Ni マルエージング鋼におけるラスマルテンサイトの初期生成サイトはオーステナイト粒の辺や頂点であった。

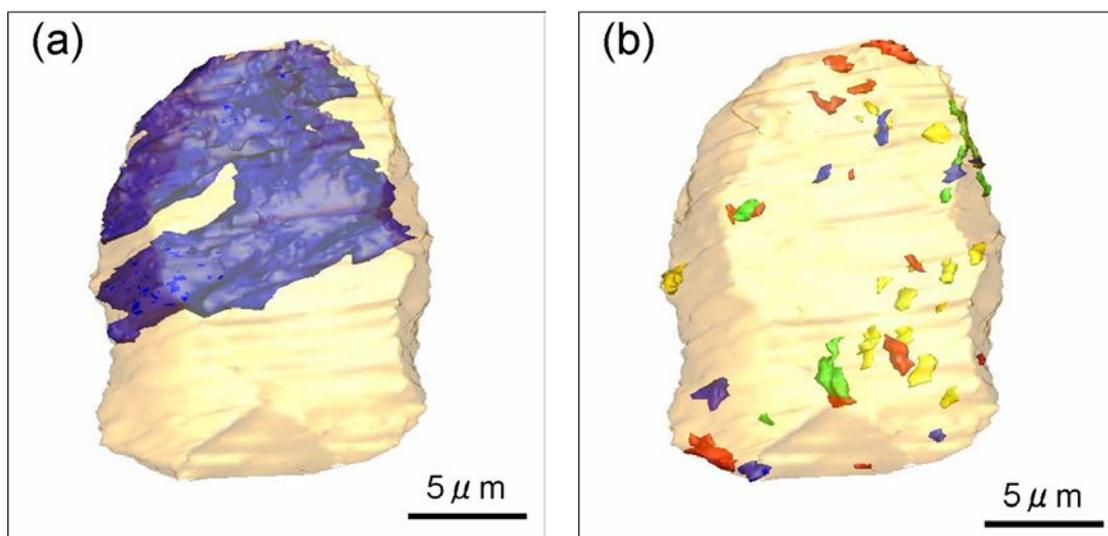


Fig.1 3D images of packets in a prior austenite grain, (a) coarse packet and (b) fine packets.

非磁性金属中に形成された Co,Fe,Ni 微粒子の構造と磁気特性の関係

横浜国立大・工学研究院	竹田真帆人
横浜国立大・工学府	姜 星
横浜国立大・工学府	森木隆大
横浜国立大・工学府	高野充輝

1. はじめに

筆者らは、時効処理と言われる固相相変態の手法を用いて非磁性粒子を非磁性金属中に形成させ、ナノグラニューラ磁性体の観点から、磁性粒子の形態的变化と磁気特性の関係を調べている。この手法の大きな特徴は、グラニューラ磁性体の（1）粒子の大きさや分布、粒子間距離を連続的に変化させられる、また（2）人工薄膜の手法に比べて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ことである。筆者らの電子顕微鏡を用いた研究により、磁性粒子形成過程では従来の析出理論では説明の付かない現象、すなわち微粒子が1次元に非接触で連続配列する現象が見られることが明らかになった。このような現象が発生するためには、通常の析出現象で考慮されていない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できないか検討することである。

2. 研究経過

筆者の研究室は、Cu-Co、Cu-Fe、Cu-Fe-Co、Cu-Ni-Fe、Cu-Ni-Coの析出に関する系統的研究データの蓄積に努めている。析出粒子の分散状況についてはTEM明視野像観察、粒子内部構造に関しては高分解能像観察、粒子内部の組成についてはEDX、EELS観察を行っている。またローレンツ顕微鏡法の応用も進め、粒子の磁化の向きや大きさ等についても粒子形成の段階や合金組成を変えて変化を調べている。ナノ微粒子の磁性に関しては、構造敏感性が大きいとされ、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。今年度、特に重点として取り上げた課題はCu-Co、Cu-FeにNiを添加して析出形態と磁気特性にどのような変化が現れるかという課題であった。

3. 研究成果

今年度行った研究によって明らかになったことは、以下の通りである。Cu-Feでは構造的な双対化はCu-Coほど強く現れず、析出粒子内部で層状の縞状構造を取る。これにNiを添加すると、Cu-Coを凌ぐ顕著な構造的な双対化が見られ、600°Cでの非接触な粒子の連続配列は5・10個以上にも及ぶことが分かった。このような粒子配列は、熱処理温度にも顕著な依存性を持っており、800°Cでは、全く様相が異なっていた。SQUIDによるM-T測定では、Cu-Ni-Feの急冷状態に近い試料はSSG（スーパースピングラス）状態と思われる磁化曲線を示した。組成分析から析出粒子はNi:Fe=3:1と予想された。600°Cと800°Cの顕著な析出形態の違いは平衡状態図上のFeNi₃相の磁気変態に関係があると考えられる。VSM測定、SQUID測定により磁気変態温度は740°C付近であることが分かった。これは2元合金系でのFeNi₃相について報告されているキュリー点より高い温度である。磁気抵抗効果に関する測定も行い、その結果と構造、M-H、M-T特性に関する結果とは、ほぼ整合性のある結果である。

4.

Cu-Fe合金にNiを添加すると、構造上の双対化現象も磁気特性も大きな変化が発生し、多数の磁性微粒子が非接触で1方向に連続配列した。この構造は、従来の古典的析出理論では説明が付かないものである1996年Altbir等によって、磁性微粒子間で、RKKY相互作用と双極子相互作用が重要な働きをするという予測が理論的に提出されたが[Altbir et al. Phys.Rev.B (1996)]、同年に筆者等がCu-Co合金について実験的に報告した結果は定性的に非常に良く合致しており、たいへん興味深い[Takeda et al. phys.stat.sol.A(1996)]。しかしながら上記の理論的取り扱いには、まだ大きな制約がある。実験的にNi添加や温度により、構造上の形態は2元系の場合と大きく変化しており、両者のバランスがどのように変化するかは、今後ナノグラニューラ磁性体研究の実験的見地からも理論的見地からも興味深い課題になると思われる。

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

研究代表者名

京都大学・工学研究科・辻 伸泰

研究分担者名

京都大学・工学研究科・院生 (JFE スチール)・長谷和邦

京都大学・工学研究科・寺田大将

京都大学・工学研究科・柴田暁伸

1. はじめに

我々は以前に、低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。本研究では、種々の初期組織を有する中炭素鋼に対し温間・熱間加工を施した場合の微細粒組織の形成過程を系統的に実験した。

2. 研究経過

0.45C-0.25Si-1.5Mn-0.2Cr (mass%)鋼を用いて研究を行った。熱処理等により、マルテンサイト組織、ベイナイト組織、フェライト・パーライト組織、球状化組織という4種類の異なる初期組織を準備し、これらに対して、650°C、ひずみ速度 10 s^{-1} で60%の圧縮加工を、熱間加工シミュレーター・Thermecmator-Zを用いて施した。圧縮後の試験片は水冷した。得られた圧縮材の組織をSEM, SEM/EBSD, TEMにより観察するとともに、加工時の応力ひずみ曲線を解析した。

3. 研究成果

マルテンサイトを出発組織として温間加工を行うと、ほぼ全面に等軸超微細粒組織が形成された。フェライトマトリクスの平均粒径は約 $0.9 \mu\text{m}$ であった。昇温・加工中に過飽和に固溶した炭素が炭化物として析出し、得られた組織はフェライトと炭化物(セメントタイト)からなる複相超微細粒組織であった。Fig.1に、得られた複相超微細粒組織のTEM写真を示す。こうした炭化物の分散は、フェライトマトリクスの超微細粒組織の安定化にも有効であると考えられた。初期組織が球状化組織の場合にも超微細フェライト粒が形成されたが、その割合は約50%で、残りの部分は加工組織を示した。一方、フェライト・パーライト、およびベイナイトを出発組織とした場合には、超微細粒組織はほとんど形成されず、ほぼ全面が伸長した粗大な加工組織であった。こうした最終組織の違いは、第一に初期組織の微細度に依存すると考えられた。すなわち、フェライト・パーライトおよび今回用いたベイナイト組織は一種の粗大結晶粒組織であり、温間加工中の動的再結晶が生じにくかったものと考えられる。

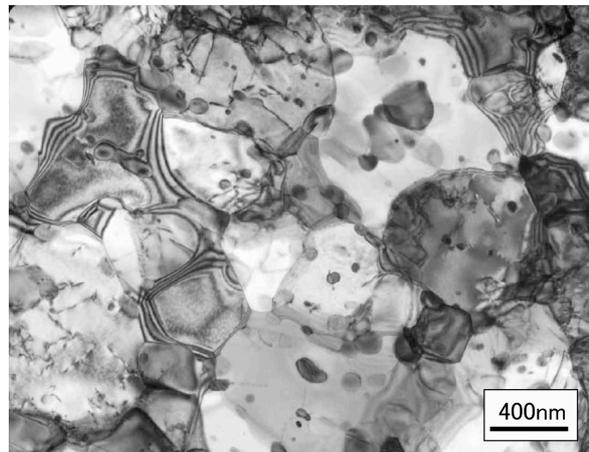


Fig.1 TEM microstructure of the 0.45%C steel after 60% compression at 650°C and 10 s^{-1} .

4. まとめ

鋼の温間加工による超微細粒組織の形成に、初期組織が大きな影響を与えることが初めて明らかとなった。初期組織をマルテンサイトとして適当な条件下で温間加工を行うと、フェライトとセメントタイトからなる複相超微細粒組織が均一に形成される。中炭素鋼を用いることは、こうした加工熱処理により比較的小さなひずみ量でより微細な組織を得るのに有効であることが明らかとなった。

研究課題名

蛍光 X 線ホログラフィーによる TiNi 系形状記憶合金の研究
Study on shape memory alloy of TiNi series by X-ray fluorescence holography

研究代表者名

(独) 日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・高橋 正光
Japan Atomic Energy Agency / Quantum Beam Science Directorate / Takahashi Masamitsu

研究分担者名

(独) 日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・胡 雯
大阪大学・工学研究科・寺井智之
Japan Atomic Energy Agency / Quantum Beam Science Directorate / Hu Wen
Osaka University / Graduate School of Engineering / Terai Tomoyuki

1. Introduction

Shape memory alloys (SMAs) are a unique class of alloys, owing to a reversible phase transition, that exhibit large reversible strain and strong recovery forces upon heating and cooling cycles. Ti-Ni alloys, which are the most practical SMAs, show novel phase transition behavior depending on the concentrations of doped third element. Recently, it was found that the first-order phase transition in $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Fe}_x$ is suppressed with increasing Fe content, and only the precursor phenomena are observed when more than 6 at. % of Fe atoms are substituted for Ni¹. Thus, the investigation of the role of doped Fe in Ti-Ni series SMAs is important for understanding the mechanism of martensitic phase transition and related precursor.

X-ray fluorescence holography (XFH) provides three-dimension real space atomic images around selected element with atomic resolution². In the recent work, we chose $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{44}\text{Fe}_6$, which exhibits only a second-order-like parent (P) – incommensurate (IC) – commensurate (C) transition, as a suitable sample for investigating the lattice modulation accompanied by the appearance of the superlattice structure. Three-dimensional (3D) atomic images around third element Fe up to 20\AA were obtained by XFH^{3,4}. In the present work, we measured holograms of major element of Ni and discussed phase transition behavior from atomic images around Ni.

2. Experimental

The XFH experiment was carried out at beamline BL6C of the Photon Factory at KEK, Tsukuba. The X-ray beam from the bending magnet source was monochromatized by a Si (111) double-crystal monochromator and focused onto the sample with a Si bent total reflection mirror. The incident x-ray energies were 8.5-14.0 keV in 0.5 keV steps. Using the toroidally bent graphite crystal, Ni K α fluorescence x rays from the sample were analyzed and focused onto an avalanche photodiode. The fluorescence intensities were recorded by rotating the two axes, $0^\circ \leq \theta \leq 70^\circ$ and $0^\circ \leq \phi \leq 360^\circ$, of the sample in 1° steps as shown in Fig. 1. The measurement time of each single energy hologram was about 6 hours. The sample was cooled to 225 K from room temperature and then was cooled again to 100 K after 3 days of XFH measurement.

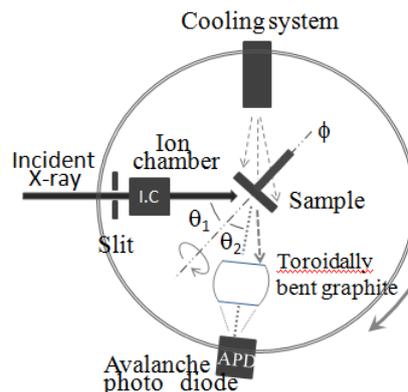


Fig. 1 Layout of the experiment setup

3. Results

Figures 2(a) and 2(b) show the images on the typical Ni/Fe atomic plane at $z = 0 \text{\AA}$ in the P (225K) and C (100K) phases, respectively. The intersections of the dotted line (black) indicate the ideal atomic positions of Ni/Fe atoms. Although the intensities of the atomic images decrease with increasing distance from the emitter Ni in both phases, the intensity of the atomic images of the C phase given in Fig. 2(b), such as those at 330, 340 and 430 positions, are higher than those in Fig. 2(a). In addition, extra atomic images appear, along [110] direction, around 0.5\AA

away from the ideal atomic position in the C phase in Fig. 2(b), such as 360, 450, 540, 630 as well as 340, and 430.

Figures 3(a) and 3(b) exhibit the atomic images of the Ti planes ($z = 1.5 \text{ \AA}$) in the P and C phases, respectively. A notable difference between the two figures is found in the atomic images marked by dashed red circles. While it is clear and strong in the P phase, it splits into two weaker images along the y axis in the C phase. We ascribe the strong atomic images in the P phase to high stability of the Ti atoms and the split of the Ti atom in Fig. 3(b) to the superlattice structure in the C phase. Considering the extra atomic images appearing in Fig. 2(b), these results indicate that domains are formed in the C phase and that neighboring domains are separated by up to 0.5 \AA along the $[110]$ direction. The red grids in Fig. 2(b) show the extra lattice unit in the C phase.

4. Conclusions

We carried out the Ni $K\alpha$ hologram measurement of $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{44}\text{Fe}_6$ single crystal, and successfully visualized the local structure around Ni. The size of reconstructed real space atomic image is up to few nm. We believe that our results provide direct evidence for understanding the superlattice structure in C phase and the mechanism of the martensite phase transition. In the near future, we are planning to carry out further XFH experiment with $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{42}\text{Fe}_8$ single crystal, which shows only the IC phase during cooling process, to confirm the whole system of Ti-Ni series.

References

- 1) M. -S. Choi, T. Fukuda, T. Kakeshita, and H. Mori, *Philos. Mag.* 86 (2006) 67
- 2) K. Hayashi; *Adv. Imaging Electron Phys.* 140 (2006) 119.
- 3) W. Hu, K. Hayashi, N. Happo, S. Hosokawa, T. Terai, T. Fukuda, T. Kakeshita, H. Xie, T. Xiao, *Journal of Crystal Growth* 311 (2009) 982-985.
- 4) W. Hu, K. Hayashi, T. Yamamoto, N. Happo, S. Hosokawa, T. Terai, T. Fukuda, T. Kakeshita, H. Xie, T. Xiao, and M. Suzuki; *Phys. Rev. B* 80 (2009) 060202(R).

Publications

1) "Direct observation of higher order atomistic structure in $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{44}\text{Fe}_6$ at lower temperature phase" Wen Hu, Kouichi Hayashi, Naohisa Happo, Shinya Hosokawa, Tomoyuki Terai, Takashi Fukuda, Tomoyuki Kakeshita⁵, Masamitsu Takahashi; XTOP 2010, 09/2010, University of Warwick, UK

2) "3D local structure analysis of Fe doped Ti-Ni single crystal by X-ray fluorescence holography" Wen Hu, Kouichi Hayashi, Naohisa Happo, Shinya Hosokawa, Tomoyuki Terai, Takashi Fukuda, Tomoyuki Kakeshita⁵, Masamitsu Takahashi; XFH workshop, 11/2010, Sendai, Japan

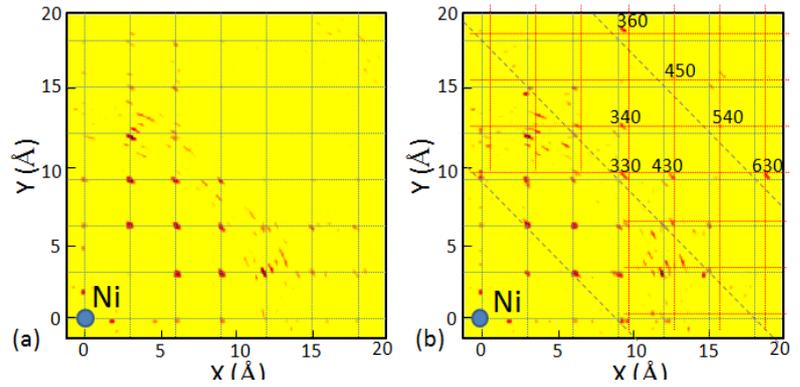


Fig. 2 Atomic images on the (001) lattice plane at $z=0 \text{ \AA}$ in P (a) and C phases (b).

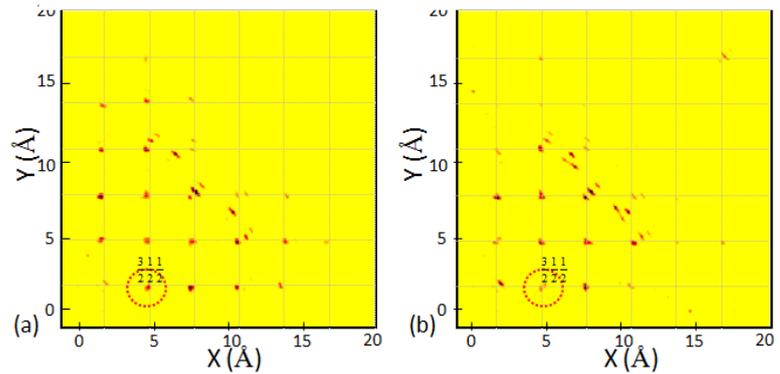


Fig. 3 Atomic images of Ti atoms on the (001) lattice planes at $z = 1.5$ in P (a) and C phases (b).

Mo-Si-B 基超高温材料の一方向凝固による組織制御

東北大学・大学院環境科学研究科・吉見享祐

1. はじめに

エネルギー変換効率の向上は、地球環境保全の観点から環境負荷低減と省エネルギーを促進し、持続可能な循環型社会を実現するための最も重要な技術の一つである。とりわけ、発電やジェットエンジンなど高出力に伴う大量のエネルギー消費と高発熱を要するエネルギー変換効率システムに対しては、Ni 基超合金の耐用温度を超えた温度域で使用可能な超高温材料による代替が強く求められている。そこで本研究では、 Mo_5SiB_2 金属間化合物中に Mo 固溶体が分散した新規な Mo-Si-B 超高温耐熱合金を提案することを目的とする。本研究では開発にあたって不可避となる組織制御法の検討を行うため、凝固経路、状態図等の調査を行うとともに、得られた成果に基づいて一方向凝固法による組織制御を試みる。

2. 研究経過

本年は、アルゴン・アーク溶解法によって Mo-Re-Si-B 四元合金を作製し、凝固反応経路の確認作業を進めた。作製された合金はまず、X線回折法により相の同定を行った後、SEM-EPMA により組織観察ならびに凝固領域の組成分析を行った。その際、EPMA ではボロンの定量性が著しく悪いため、超高温特性が良好であると予想される組成近傍で共晶点を探し出し、均質な共晶組織を標準試料としてその化学分析組成値を使って EPMA の定量分析結果を補正することにした。その後試料は、 1800°C 、アルゴン雰囲気下で熱処理を行い、組織観察と同時に EPMA により構成相の組成の定量分析を行った。また、SEM-EBSP 法により各構成相の体積率を調査し、Mo-Si-B 三元合金と比較しながら、Mo-Re-Si-B 四元合金の平衡状態図に対する検討を行った。

3. 研究成果

準備した合金の組成は、 $(\text{Mo}-10.5\text{Si}-14.2\text{B})_{100-x}\text{Re}_x$ ($x = 0, 1.0, 3.0, 5.0, 10.0, 15.0, 20.0$) (モル比) である。図 1 に、得られた合金の凝固組織を SEM-BSE で観察した結果を示す。 $x = 0$ の三元合金では初晶 Mo_5SiB_2 (T_2 相) のほか、 $\text{Mo}+T_2$ 共晶相と $\text{Mo}+T_2+\text{Mo}_3\text{Si}$ 共晶相が観察された。これは、前方で報告したとおり、Yang らの凝固反応経路と一致している。Re を添加すると初晶は Mo となり、さらに Re 濃度の増加に伴い初晶 Mo の粗大化し、体積率の増加が見られたほか、 Mo_2B 相が晶出した。10mol%Re ではわずかに Mo-Re 金属間化合物相である σ 相の晶出も確認され、Re 濃度の増加に伴い σ 相と T_2 相の共晶反応が観察されるようになった。以上のことから、Re の添加は Mo 濃度の増加と類似した効果があり、また高濃度の Re 添加により σ 相が生成、さらに σ 相は T_2 相と共晶反応することにより、三元系とは異なる新たな凝固経路が発生することが理解された。

図 2 に、得られた合金を 1800°C 、24 時間、アルゴン雰囲気中で熱処理した後の組織を示す。 $x = 0$ の三元合金では、これまで報告してきたように母相 T_2 中に Mo 粒子が均質に分散するほか、少量の Mo_3Si 相が晶出する組織となった。これに対して Re を添加すると、 Mo_3Si 相の体積率は減少し、また Mo の体積率が増加するのに伴い Mo 粒子が連結した組織となった。10mol%Re では、ほぼ完全な Mo と T_2 の 2 相組織となった。さらに Re 濃度が増加すると σ 相の体積率が増加し、15mol%Re では Mo と T_2 の 2 相領域と、 σ と T_2 の 2 相領域の 2 つの領域から構成される組織となることがわかった。以上のことから、 1800°C の平衡相には Mo_2B 相はなく、凝固反応によって生成されたものとは異なる組織となることが明らかとなった。

4. まとめ

得られた研究成果より、Mo-Re-Si-B 四元合金は、非平衡相である Mo_2B の晶出や、 σ 相と T_2 相が共晶反応するなどの Re 添加効果があることがわかった。このことは、一方向凝固においても凝固組織を複雑化させ、最終的には一方向凝固法の利点を損なうことになりかねない。より適切な第四元素の選択により凝固反応を制御し、一方向凝固に適した合金設計を進めるのが望ましい。

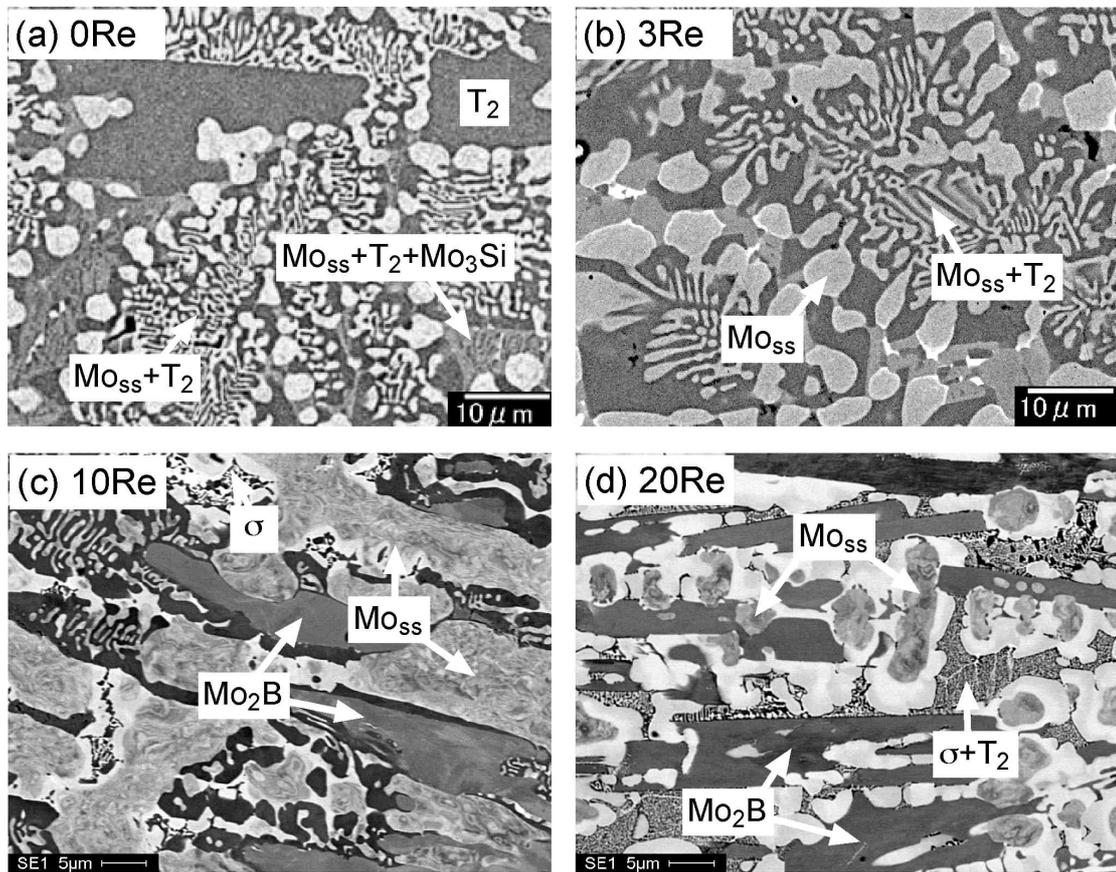


図1 Mo-Re-Si-B 四元系合金の鑄造組織.

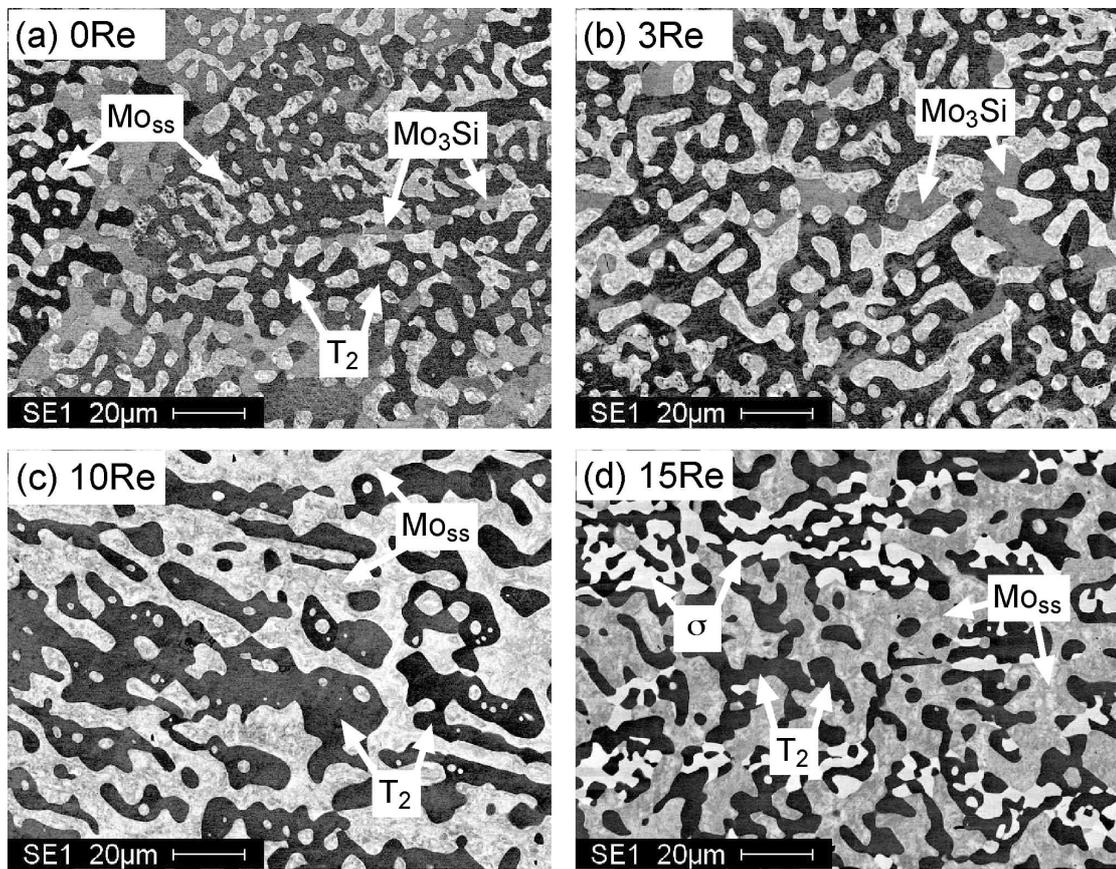


図2 Mo-Re-Si-B 四元系合金の 1800°C における熱処理組織.