

バルク金属ガラスの自由体積緩和挙動と微細構造に関する研究

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

アモルファス状態である金属ガラスはガラス転移点 (T_g) 以下での熱焼鈍により、構造緩和が生じることが知られている。この際、種々の特性も大きく変化する事が報告されているため、構造緩和の詳細な機構の解明は非常に重要である。そこで、本研究では Zr-Cu-Al バルク金属ガラスの構造緩和による内部構造の変化を、自由体積の変化に注目し、陽電子消滅法などの手法を用いて解明していく事を目的としている。昨年度の研究により、緩和の際の密度の上昇に対する陽電子が検出する自由体積の変化が $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ 金属ガラスと $Zr_{60}Cu_{30}Al_{10}$ 金属ガラスで大きく異なる事を報告した。本年度は $Zr_xCu_{90-x}Al_{10}$ ($x=45\sim65$) バルク金属ガラスを作製し、Zr-Cu-Al バルク金属ガラスの構造緩和における自由体積変化の組成依存性に着目して研究を行った。

2. 研究経過

傾角鋳造法により $Zr_xCu_{90-x}Al_{10}$ ($x=45\sim65$) のガラス形成可能な広い組成範囲にわたってバルク金属ガラスを作成した。この中で、 $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ が共晶組成である。これらの試料を陽電子消滅および X 線構造解析測定に適した形状に切り出した。これらの各試料の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 (T_g-30 K) での等温焼鈍を真空中にて行った後、X 線回折 (XRD)、陽電子消滅寿命測定、同時計数ドブプラー拡がり (CDB) 測定、アルキメデス法による密度測定などを行った。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。尚、等温焼鈍は密度及び陽電子寿命値の変化が一定になる時間まで行った。

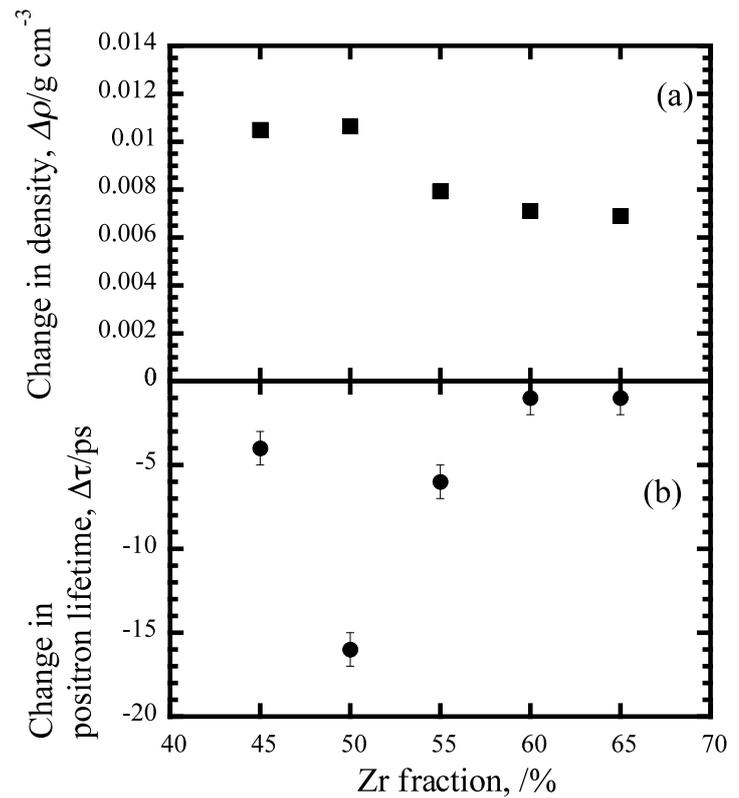
3. 研究成果

ガラス転移点以下における焼鈍による密度は、構造緩和によりいずれの組成においても上昇する事を確認した。さらにその変化量は図 1(a) に示すように組成に依存しており、共晶組成である $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ において最大となり、共晶組成から Zr 濃度を変化させると図のようにその変化量が減少するという組成依存性を示した。さらに、自由体積サイズを検出していると考えられる陽電子寿命値変化も、共晶組成で最もその減少量が大きいという傾向は密度変化と良い一致を示したが、合金組成の Zr 濃度が 60% 以上では密度は上昇しているにも関わらず、陽電子寿命値はほとんど変化しなかった (図 1(b))。この結果は陽電子が検出している自由体積が、これらの組成では熱焼鈍によってサイズの収縮などの変化が起こらない事を示している。この際、組成に依存した自由体積周囲の環境も大きな変化を示していないことから、自由体積周囲の環境が、緩和に大きく影響しており、Zr リッチな空隙構造では緩和が起こりにくくなることを示唆している。

4. まとめ

本年度は $Zr_xCu_{90-x}Al_{10}$ ($x=45\sim65$) バルク金属ガラスを作製し、Zr-Cu-Al バルク金属ガラスの構造緩和における自由体積変化の組成依存性に着目して研究を行った。その結果、Zr 濃度の高い組成においては、陽電子が検出する自由体積以外の変化が主に密度変化に起因していることを明らかにし、複数の緩和機構がバルク金属ガラス中に存在することを実験的に示した。これらの成果は、下記の論文にて発表済みである。今後は、それぞれの組成の緩和過程について詳細に検討を行う予定である。

図1 $Zr_xCu_{90-x}Al_{10}$ ($x=45\sim65$) バルク金属ガラスの等温焼鈍後の密度(a)及び、陽電子寿命値変化(b)



謝 辞

本研究を行うにあたり、試料作成およびご助言頂きました東北大学金属材料研究所横山嘉彦准教授に感謝いたします。また、密度測定にご協力いただきました東京理科大学の春山修身教授に感謝致します。

発表論文

- Effects of chemical composition on the structural relaxation in ternary Zr-Cu-Al bulk glassy alloys studied by EXAFS and positron annihilation techniques
Akito Ishii, Shinya Mineno, Akihiro Iwase, Yoshihiko Yokoyama, Toyohiko J. Konno and Fuminobu Hori, Mater. Res. Soc. Proc., Vol. 1300, U09-38 (2011) pp. 1-7.

マルチフェロイクス効果を利用したコンポジットアクチュエータ・センサ材料の開発

研究代表者名

弘前大学・理工学部・古屋泰文

研究分担者名

弘前大学・大学院理工学研究科・三上晃右、弘前大学・大学院理工学研究科・舘岡賢司、
弘前大学・大学院理工学研究科・遠藤直人、弘前大学・大学院理工学研究科・菅原健人、
弘前大学・大学院理工学研究科・牧野真也、東北大学・金属材料研究所・後藤孝

1. はじめに

磁歪材料と圧電材料は磁場、電場の印加により力と変位を生じ、その磁気・電気相互変換を組み合わせた ME 効果(Magnetolectric Effect)のために複合材料として期待されている。これらのマルチフェロイクス系要素材料を基盤とし、複合化プロセスにより機能発現させたものとして磁気センサが研究されている。2008年、我々の研究室では、大磁歪・高剛性をもつ Fe-20at%Ga・Fe-50at%Co 磁歪薄膜、圧電材料として高圧電定数をもつ PZT セラミックスを選択した場合の磁気センサの試作・評価が調査され、磁歪薄膜によるセンサの開発に成功した[1]。

本研究では、新たに Fe-30at%Pd 磁歪薄膜と単ロール液体急冷凝固法を用いて作製した Fe-29.6at%Pd 磁歪薄膜と圧電材料(PZT)を複合化し、マルチフェロイクス磁気センサのバイアス磁場による出力への影響、広い周波数間における出力電圧、磁歪材料の板厚の変化による出力特性を評価した。

2. 研究経過

Fe-29.6at%Pd 磁歪薄膜試料は、目標組成となるように各元素を秤量し、プラズマアーク溶解装置 [TIG-400F：東栄科学産業社製]を用い、母合金を作製した。その後、単ロール急冷凝固法により磁歪薄膜を作製した。圧電材料として厚さ方向に分極した PZT セラミックス[富士セラミックス製;C-62(Ag 電極)、長さ 10mm×幅 20mm×厚さ 0.26mm]を選択した。複合化については磁歪材料と圧電材料をエポキシ樹脂系接着剤により接合した。

Fe-30at%Pd 磁歪薄膜は、RF マグネトロンスパッタ法を用い PZT の両面に直接成膜した。成膜条件は、スパッタ出力：300W、基本 Ar 圧：0.5Pa、試料温度は 20~50°C に保たれた。

特性評価について、磁歪材料の定量分析は電子線マイクロアナライザ(EPMA)、結晶構造解析は X 線回折法(XRD)、磁歪は歪ゲージ法、磁気特性は振動試料型磁力計(VSM)を用いて分析・評価を行った。

センサ特性は、コイル、チャージアンプを用い、低磁場での出力電圧を評価した。駆動交流磁場;0.1~0.5Oe、発振周波数;0.07~80000Hz、直流バイアス磁場;-200~+200Oe、チャージゲイン;1.26mV/pC 条件下で、印加磁場方向は磁歪材料の長手方向とし、駆動交流磁場と直流バイアス磁場を同時に印加し出力電圧を測定した。

3. 研究成果

Fig.1 に Fe₇₀Pd₃₀ 磁歪薄膜を用いたセンサの駆動交流磁場 $H_{ac}=\pm 10\text{Oe}$ 、磁周波数 $f=1\text{kHz}$ を印加した場合の、直流バイアス磁場の变化に対する出力電圧を示す。3.6 μm の磁歪薄膜を成膜したセンサではバイアス磁場 25Oe で最大 0.73mV の出力電圧を誘起した。10 μm の磁歪薄膜を成膜したセンサではバイアス磁場 150Oe で最大 3.56mV の出力電圧を誘起した。これらより、膜厚の増加に伴い出力電圧は増加するが、要求される直流バイアス磁場も増加する結果が得られた。

PZT 両面に、膜厚が異なる Fe_{70.4}Pd_{29.6} 磁歪薄膜(30 μm 、90 μm)を接合し試作したセンサの駆動交流磁場 $H_{ac}=\pm 10\text{Oe}$ 、励磁周波数 $f=1\text{kHz}$ を印加した場合の、直流バイアス磁場变化に対する出力特性を Fig.2 に示す。各曲線ともに、出力電圧 V_{ME} は、あるバイアス磁場に対して最大値を示す、最適バイアス磁場が存在する。この最適バイアス磁場は 30 μm が 40Oe、90 μm が 60Oe、90 μm 薄膜 2 枚重ねた 180 μm が 120Oe と、磁歪薄膜を用いた場合と同様に膜厚の増加と共に大きくなった。この原因は膜厚が増加することで、磁性体の寸法比(断面積/長さ)が変化し、反磁場が変化するためである。最大出力は 30 μm が 7.00mV、90 μm が 13.6mV、90 μm 2 層の 180 μm が 15.1mV になり、いずれもスパッタ法による 10 μm 磁歪薄膜を用いたセンサ(3.56mV)を上回る出力が得られた。膜厚に比例して最大出力も増加する傾向を示すが、90 μm 薄膜 2 枚重ねた 180 μm は、線形性を示さず小さい。内側の薄膜が接着剤により拘束され、磁歪の発現が不十分であることが考えられる。

4. まとめ

本研究において以下の知見を得た。

- 1) 磁歪・圧電複合型マルチフェロイクス磁気センサにおいて出力電圧が最大になる直流バイアス磁場が存在し磁歪材料の板厚の増加に伴い最大出力電圧と要求される最適直流バイアス磁場は増加する。
- 2) $\text{Fe}_{70.4}\text{Pd}_{29.6}$ 磁歪薄帯を用いたセンサは、 $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ 磁歪薄膜を用いたセンサと比較し出力電圧が大きく、要求される最適バイアス磁場は小さい。

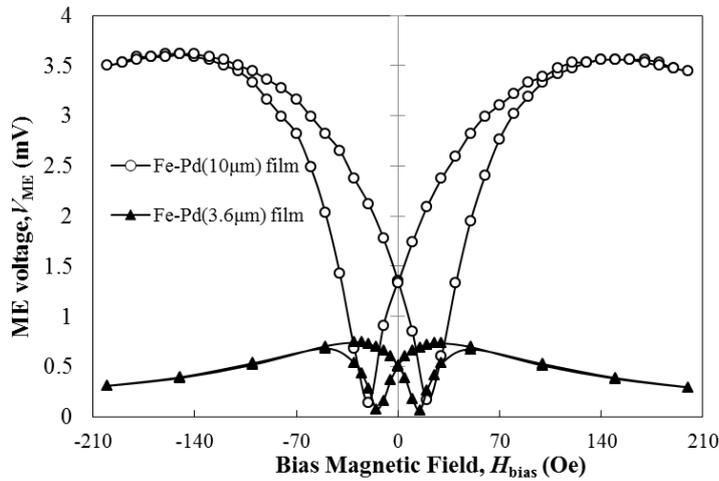


Fig.1 ME output voltage of variety of thickness as a function of H_{bias} for $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ film($10\mu\text{m}$) and $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ film($3.6\mu\text{m}$).

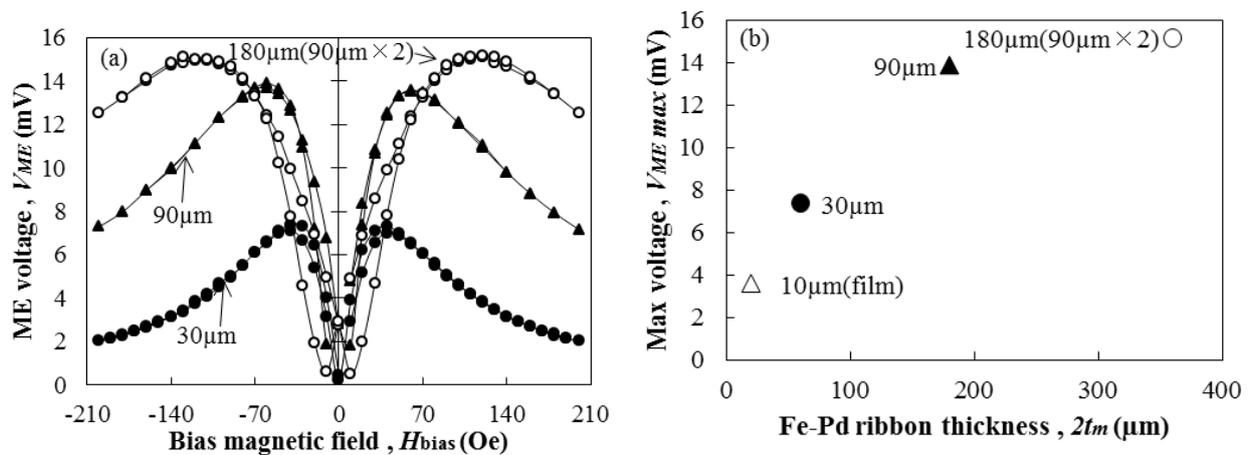


Fig.2 (a)ME output voltage of variety of thickness as a function of H_{bias} (b)ME max voltage of Fe-Pd ribbon thickness $2t_m$.

参考文献

- [1] Syunsuke Satou, Yoshiyuki Hayashi, T.Okazaki, Y.Furuya and C.Saito : Collected Abstracts of 2008 Autumn Meeting of The Japan Institute of Metals, p419

X線回折法による鉄鋼材料の弾塑性ひずみ場解析

研究代表者

東京都市大学・工学部機械システム工学科 今福宗行

研究分担者

東京都市大学・工学部機械システム工学科 熊谷正芳
東京都市大学・工学部機械システム工学専攻（院） 菊地拓哉

1. はじめに

鉄鋼材料は成分調整後の熱処理・加工プロセスにより所望の強度や延性を持たせることができる。これらのプロセスでは、組織形成と同時に力学状態を反映した残留応力や結晶状態を反映した転位といった弾性的ひずみ場および塑性的ひずみ場が材料中に蓄積あるいは解放されることにより材料強度が得られる。従来の鉄鋼材料研究では、電子顕微鏡観察による組織・転位観察が広く行われてきたが、これは破壊測定であるため力学状態の解析は困難である。さらに、その観察領域はサブmmオーダー以下の極微小領域であり材料全体の状態を反映している保証はなく、また試料作製時の加工影響が否めない研究アプローチであった。そこで、本研究では、モデル鉄鋼材料（S45C, TRIP鋼）を用いて、非破壊測定であるX線回折により、弾塑性ひずみ場の解析を試みた。

2. 研究経過

(試料1) S45C 圧延版

引張試験片を作製し、0~600 MPaの引張荷重を负荷した後に除荷し、その都度X線回折プロファイル測定し、修正Williamson-Hall法および修正Warren-Averbach法により転位密度を求め、ひずみゲージにより測定した除荷後の塑性ひずみとの関係を調べた。

(試料2) 0.2C-1.5Mn-1.5Si 高強度低合金TRIP鋼板

東北大学にて成分調整・溶解・熱処理により上記TRIP鋼作製した。二段階熱処理後、3~10%引張ひずみを加えた試料について残留応力測定を行い、相応力を求めた。

3. 研究成果

(試料1)

负荷応力と転位密度の関係：Bailey-Hirschの関係を用いて、塑性変形領域における流動応力は転位密度の平方根に対して直線関係となり、Bailey-Hirschの関係が成り立っていることがわかった。このときの係数 τ_0 および α の値はそれぞれ126 MPaおよび0.119であった。

転位密度と塑性ひずみの関係： $\rho = \rho_0 + D \varepsilon_p^\beta$ として解析を行った。ここで ε_p は塑性ひずみ、Dおよび β は材料によって異なる係数である。本実験ではDおよび β の値はそれぞれ $2.3 \times 10^{16} \text{ m}^{-2}$ および0.79となった。過去のエッチピット法による1020鋼の報告と比べるとS45CはD値は3桁大きいものとなった。本材料は塑性変形時の転位密度の上昇率が大きく、加工硬化しやすいものと考えられる。

(試料2)

残留応力測定による相応力解析の結果、3%ひずみ材では降伏応力以上に负荷応力が増加し、応力誘起変態によりマルテンサイト変態が生じ、 γ_R が体積膨張し、 α 相は圧縮応力状態となり、 γ_R は引張応力状態となることがわかった。6%ひずみ材では、塑性変形を受けるため、マルテンサイト変態の核が生成され、 α 相への圧縮応力の負荷が増大し、10%ひずみ材では γ_R の体積率は極わずかとなり、マルテンサイトへ完全に変態する。フェライトとマルテンサイトの応力関係に関しては、降伏後の塑性変形は軟質なフェライト相で優先的に進み、マルテンサイトと応力分配が生じるため、除荷後はフェライトに圧縮ひずみ、マルテンサイトには引張ひずみが残留すると予測された。

4. まとめ

X線回折プロファイル測定および残留応力測定により、引張荷重を加えた鉄鋼材料の転位密度および相応力解析を行った。その結果、引張荷重により生じた弾・塑性ひずみを、各材料の加工硬化過程あるいは相変態過程により説明することができた。今後、本研究で試みた解析法を基に弾・塑性ひずみの定量的評価をさらに進めることにより、鉄鋼材料の加工プロセスおよび负荷環境下での材料強度・疲労寿命発現といったマクロスコピックな現象を原子配列の変化といったミクロスコピックなパラメータで評価できることが期待される。

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, due to a reversible phase transition, exhibiting large reversible strain and strong recovery forces upon repeated heating and cooling. Ti-Ni alloys, which are the most practical SMAs, exhibit two kinds of martensitic transitions. One is a direct first order phase transition from the $B2$ parent phase (P phase) to the $B19'$ martensite phase, and the other is a sequence of first-order phase transitions from the $B2$ phase to the R phase and from the R phase to the $B19'$ phase. It was found that Ti-Ni alloys show novel phase transition behavior depending on the concentrations of doped third element. The first-order phase transition in $Ti_{50}Ni_{50-x}Fe_x$ 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. It exhibits a P phase to incommensurate (IC) phase transition at 220 K and an IC phase to commensurate (C) phase transition at 180 K.

In previous work, we investigated the local structure around Fe and Ni in $Ti_{50}Ni_{44}Fe_6$ single crystal using X-ray fluorescence holography (XFH) method^{2, 3} and the result provided direct evidence for the superlattice structure in the commensurate C phase. As shown in Fig. 1, the reconstructed atomic images directly reveal the neighboring structure around Ni in a radius of 1 nm. However, the intensity of far atoms was weak and a ring-like pattern appeared on the reconstructed image at a distance of 1 nm away from the emitter Ni. It is difficult to analyze and understand the exact atomic arrangement of far atoms around Ni. Therefore, XFH experiment with a fine energy step is required for figuring out the actual atomic arrangement of further neighboring atoms around Ni. In this study, we choose 0.25 keV as an energy step for measuring Ni $K\alpha$ holograms, while 0.5 keV was used in previous measurement.

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 8.5-13.0 keV in 0.25 keV steps. Using the toroidally bent graphite crystal, Ni ($K\alpha$ 7.47 keV) fluorescence x rays from the sample were analyzed and focused onto an avalanche photodiode. Each hologram took 6 hours for the measurement. The temperatures of 225 and 100 K were chosen for obtaining holograms in the P and C phases, respectively.

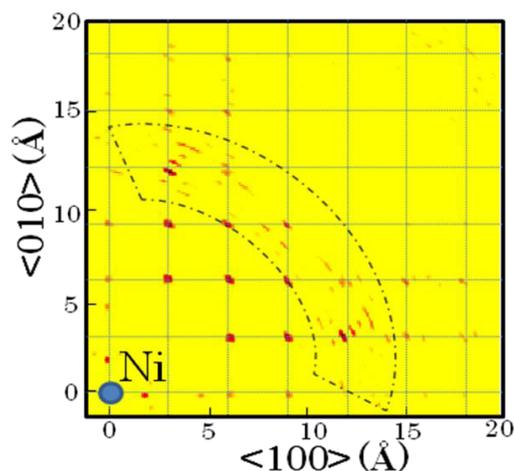


Figure 1 Atomic images around Ni on the (001) lattice plane at $z=0$ Å in P phase. The energy step of this measurement is 0.5 keV.

3. Results

Figures 2(a) and (b) show real space images of the (001) lattice plane at $z = 0 \text{ \AA}$ (the emitter Ni atomic plane) of the parent (225K) and commensurate (100K) phases, respectively. From the crystallographic knowledge of $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{44}\text{Fe}_6$ single crystal, it is found that images of neighboring Ni/Fe atoms were successfully visualized up to 2 nm in a radius as shown in Fig. 2(a). The ring-like pattern was suppressed due to the fine energy step. The intersections of the solid line indicate the ideal atomic positions of Ni/Fe atoms. The marked circle corresponds to the emitter Ni atom. As shown in Fig. 2(b), the neighboring Ni/Fe atoms around Ni within a radius of 1 nm are much enhanced in the *C* phase as marked by a dashed line. From the comparison of Figs. 2(a) and 2(b), we found that far atoms are distorted and weaker in the *C* phase than those in the *P* phase. This result may be strongly related to the effect of impurity Fe.

In the previous XFH study^{3, 4}, we have confirmed the formation of a cluster-like structure with a size of 8 Å around Fe in the *C* phase. Since 6 at. % Fe atoms are substituted for Ni, the high stability of cluster-like structure around Fe may give a rise to an inhomogeneous atomic environment around Ni. Namely, the neighboring Ni atoms around Fe are locked by the cluster-like structure at low temperature, while far atoms of Ni prefer a structure of low temperature phase (such as the *R* phase). The atomic images obtained by XFH are average local information around emitter atoms. Therefore, our results indicate that the formation of the cluster-like local structure around doped Fe suppressed the first order phase transition of Ti-Ni alloy.

4. Conclusions

We carried out the Ni $K\alpha$ hologram measurement of $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{44}\text{Fe}_6$ single crystal with a fine energy step of 0.25 keV, and successfully visualized the local structure around Ni up to 2 nm in radius. Our results demonstrate that XFH method can provide real space atomic arrangement up to few nm under a fine energy step of measurement. We believe that our results provide direct evidence for the role of impurity dopant in Ti-Ni alloy and the mechanism of the martensitic transformation. In the near future, we are planning to carry out further XFH experiment on the $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{42}\text{Fe}_8$ single crystal with same energy step 0.25 keV, and it will reveal the local information of the *IC* phase.

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).

5. Publication

- 1) "X-ray fluorescence holography " Kouichi Hayashi, Naohisa Happo, Shinya Hosokawa, Wen Hu, Tomohiro Matsushita, *J. Phys.: Condens. Matter*, 24, (2012), 093201. Topical review

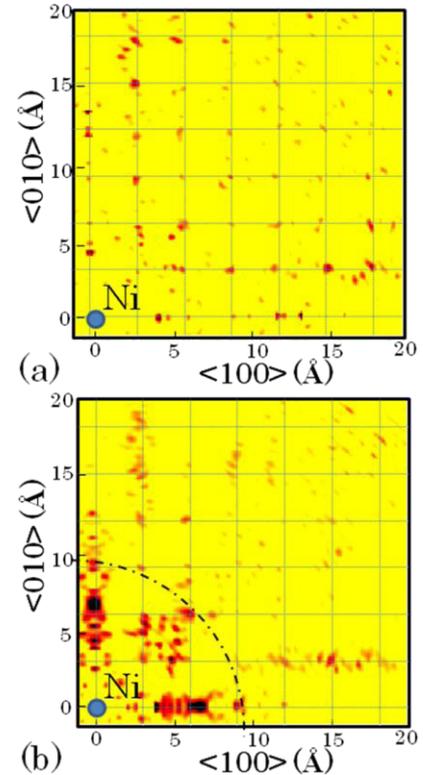


Figure 2 Atomic images on the (001) lattice plane at $z=0 \text{ \AA}$ in *P* (a) and *C* phases (b).

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・蘇重拉図、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

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。これまでに著者らは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。

歯科用Co-Cr-Mo合金には、強度と延性に優れた特性が要求されるうえ、铸造性と耐食性が求められる。本研究では、これまでに開発したCo-33Cr-5Mo-0.3N合金に注目し、歯科補綴物の試作を行い、耐食性について調べたので報告する。

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铸造機により義歯床の铸造を行った。りん酸塩埋没材を铸型材とし、铸造機には、高周波真空加圧铸造機を用いた。なお、铸型温度は1273 Kとした。耐食性評価には、Co-33Cr-5Mo-0.3N (CCMN) と窒素を含まないCo-33Cr-5Mo合金 (CCM) を母合金として歯科铸造法により上記と同じ条件で铸造した。比較材として市販の歯科铸造用コバルトクロム合金2種類 (CCM1、CCM2) を使用した。試験片形状はJIS T6115の規格に従い、幅10 mm、長さ20 mm、厚さ1 mmとし、表面は耐水研磨紙#800まで研磨した。この試験片を、20 ml用ポリ瓶を用いて、温度37±0.1 °Cの1% 乳酸20 ml中に全浸漬した。浸漬期間は7、30日間とし、浸漬液中へのCo、Cr、Mo、Ni溶出量を測定し、耐食性を評価した。溶出イオンの濃度はICPにより測定した。

3. 研究成果

図1に歯科铸造法により試作した義歯床の外観を示す。クラスプ、バー、メッシュにも金属が流れ込んでおり、窒素を含有するコバルトクロム合金の歯科铸造は可能であることが分かる。また、模型との適合性も問題がないことを確認した。母合金と铸造体の窒素濃度を比較した結果、ほぼ同程度であった。

各種Co-Cr-Mo合金を30日間溶液中に浸漬した後のイオン溶出量を図2に示す。すべての合金において、イオン溶出量は極めて少なかった。また合金中に不可避免的に混入するNiの溶出は検出されなかった。窒素の存在に関わらずCCMNとCCMからの金属溶出量はほぼ同程度であった。本研究で開発したCCMNからの金属溶出量は、市販合金と比べて少ないことがわかった。30日間の金属溶出量は、7日間と比べて差がなく、浸漬初期段階で生成された不動態皮膜が維持されていることがわかった。

4. まとめ

本研究にて開発したCo-Cr-Mo合金は優れた強度と延性、および耐食性を有することが明らかになった。また、铸造性に関しても問題がないことから、本合金は新たな歯科用合金となる可能性を示した。



図1 歯科铸造法により試作したCo-33Cr-5Mo-0.3N合金の義歯床

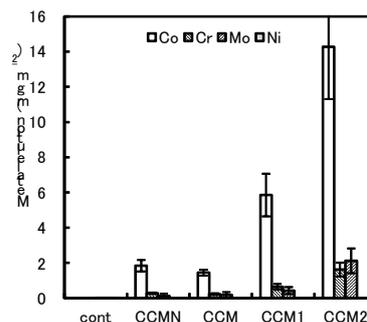


図2 各種コバルトクロム合金からの金属溶出量の比較

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

本田技術研究所・興津貴隆

1. はじめに

昨年度までの研究により、炭素鋼のマルテンサイトを出発組織として、適当な条件下（温度、ひずみ速度、ひずみ）で温間加工を施すと、一種の動的再結晶が発現し、大きなひずみを必要とせずに結晶粒径 $1\ \mu\text{m}$ 以下の超微細粒フェライト組織が得られることを明らかにした。本年度はこうした知見を応用し、フェライトとマルテンサイトの複合組織鋼を冷間圧延・焼鈍することで、サブミクロンの結晶粒径を有するバルク超微細粒鋼板を作製できるか否かを明らかにすることを目的として実験を行った。

2. 研究経過

0.39%C-1.4Si-1.6%Mn の組成を有する鋼を真空溶解で溶製し、 1200°C で 1h 加熱した後、仕上温度が $880\sim 930^{\circ}\text{C}$ となるように板厚 4.5mm まで熱間圧延し、室温まで空冷した。熱延板を 3.5mm まで研削した後に、 500°C で 1h 加熱してから、途中で再加熱せずに板厚 1mm まで圧延した。その後ソルトバスを用いて 725°C で 2 分間の再結晶焼鈍と、引き続き 400°C で 5 分のオーステンパー処理を施した後に室温まで空冷した。試作した鋼板の寸法は板幅約 150mm、長さ約 250mm である。熱延板の組織を顕微鏡で、圧延焼鈍後の組織を SEM で観察した。

3. 研究成果

Fig. 1 に、熱延板の、圧延方向に平行な断面(TD 面)の光学顕微鏡観察結果を示す。熱延板は、微細なラス状フェライトとマルテンサイトからなっている。Fig. 2 に、熱延板を温間圧延し焼鈍した後の TD 面を、SEM により観察した結果を示す。結晶粒径サブミクロンのフェライトと第 2 相の複合組織となっている。Fig. 2 より切片法で測定した、フェライト粒の平均結晶粒径は $0.4\ \mu\text{m}$ 、第 2 相では $0.5\ \mu\text{m}$ であった。またポイントカウンティング法で測定した第 2 相の面積率は 50% であり、X 線回折により測定した γ 量は 19.5% であった。

4. まとめ

巨大ひずみを必要とせずに、機械的性質に優れた超微細粒複合組織 (dual phase: DP) 組織を得ることに成功した。今後は、こうした手法の適用できる材料・プロセス条件を明らかにするとともに、得られた超微細粒鋼板の力学特性を解明していく予定である。

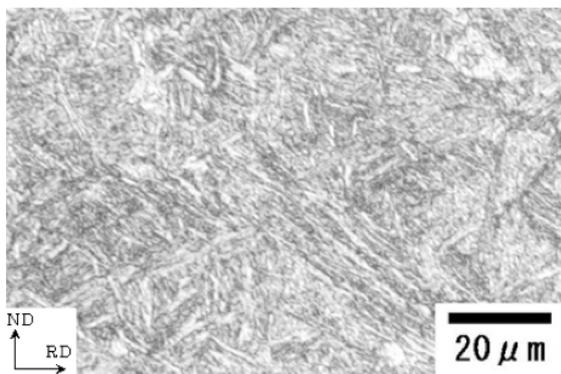


Fig.1 Optical micrograph of the steel after hot-rolling.

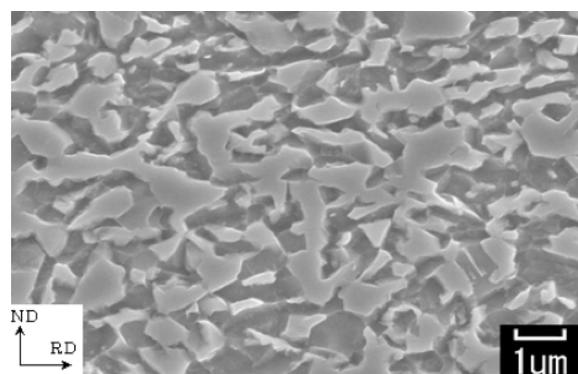


Fig.2 SEM micrograph of the steel after warm rolling and annealing.

Cu-Ni-X 合金の磁性微粒子形成過程と磁気特性の関係

研究代表者：横浜国立大学 竹田真帆人

研究分担者：横浜国立大学 李 東海
高野充輝

1. はじめに

固相相変態の一種である析出現象を用いるとナノ粒子を金属母相中に分散形成させることが可能である。非磁性金属中に磁性微粒子を析出させることにより、通常合金には見られない析出形態が発見された。従来、析出粒子形成には古典的な弾塑性論的解釈が用いられてきたが、観察された磁性微粒子の組織は古典的観点からは解釈が困難であり、このような形態が何故発生する理由は現在明らかでない。申請者等は、特異な形態が特に磁性微粒子に見られることに注目し、析出過程に対する磁氣的相互作用の関与を調べている。磁性微粒子を析出によって形成させた試料は、グラニューラ磁性体として捉えることも可能であり、組成一定の条件下で比較的容易に粒子分散状況の時間発展を追跡することができる。本研究では、Cu-Ni-X(X=Fe,Co)合金を研究試料とし、組織発展と磁気特性の関係を調べた。

2. 研究経過

Cu-Co 合金での磁場中焼鈍と無磁場中焼鈍を行ったところ、磁場中焼鈍の方が析出が促進しており、両者の組織に差異が見られた。このことから Co 析出現象に対して磁場の影響が有ることは、ほぼ確実である。Cu-Ni-Fe 合金でもキュリー点以上の温度と以下の温度で粒子形態は大きく異なる。従来、類似の現象は格子歪により説明されてきたが、一連の形態変化は格子歪の弾塑性論的議論だけでは一貫した解釈になり得ないことを示している。Cu-Ni-Fe 合金では GMR 効果に関してキュリー温度上下の時効温度で組織を変えた試料でMR比が大きく依存することが明らかになった。

3. 研究成果

本研究において、TEM明視野増観察や高分解能観察、EDX組成分析によって、析出粒子の構造、サイズ、形状、分散状況を追跡すると共に、VSMやSQUIDによる磁化測定、簡易型磁気熱天秤によるキュリー温度の確定を行なった。Cu-20Ni-5Fe 合金については昨年までの研究で、600℃と800℃の間に磁気変態点があると見なされたが、焼鈍温度を細分化した今年度の実験により740℃付近と推定された。この温度は従来の状態図に記載されている臨界温度より100℃近く高温側に偏倚している。この臨界点を挟んで時効温度を変えると、析出粒子形態が大きく変わることがTEM明視野像で確認された。VSMやSQUID測定でも焼鈍温度が磁気変態点の上か下かで磁化曲線が変化していた。析出では、溶質の原子拡散が重要である。TEMと同時に進めたEDX分析では、時効初期にFe原子の相分離が早いことを示唆する結果が得られた。合金によっては熱磁気天秤法で、単純に解釈できない温度変化が得られている。本研究で得られた結果を勘案すると、このような磁気特性の変化を考えるには溶質の濃度変化を考えに入れるべきであることが結論として導かれた。

4. まとめ

析出を用いてナノグラニューラ磁性体試料を作製し、種々の温度で原子拡散を行わせた試料の組織変化とその組織が示す磁気特性を調べた。析出を利用した上記の方法では、試料の均一性が高く、熱処理条件を変えることにより連続的な組織・物性変化を追跡できる。本研究ではCu-20Ni-5Fe合金を用いたが、組織観察からも磁化測定からも、これまで公表されていたキュリー点より100℃ほど高い740℃で質的变化が見られた。この温度より高温側では、析出粒子は粗大化に従い、棒状に形状を変える。これに対して、低温側では、立方体状が長時間側まで持続した。磁化変化では、高温側時効で常磁性的なM-H曲線、低温側では強磁性的曲線を示した。M-T曲線は、焼鈍時間に対して単純な増減を示しておらず、溶質原子の拡散による濃度変化が単調なものでないことを示唆する結果となった。

新しい軽量ラーベス相合金の水素化特性の研究

研究代表者

三重大学・教育学部(物理)・牧原義一

研究分担者

三重大学大学院教育学研究科(M2)・小山勝弘

東北大学・金属材料研究所・千星聡, 李海文, 折茂慎一

1. はじめに

C14 型六方晶ラーベス相 CaLi_2 は水素との反応性が高く、室温において 5~6 mass% という非常に多量の水素と反応するが、反応後は CaH_2 と LiH に分解し、可逆的な水素吸蔵・放出特性が得られない。一方、C15 型立方晶ラーベス相構造をとる CaAl_2 は、そのままでは水素と反応しないが Al の一部を B で置換することにより、可逆的に水素を吸放出することが報告されている。また、 CaLi_2 と CaAl_2 の置換系である $\text{Ca}(\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ 系では、Al 組成 x の増加とともに、結晶構造が C14→C14+C15 (混相) →C14→六方晶 C36 型ラーベス相→C15 へと変化することが報告されている。しかし、これら置換系の水素化特性についての報告はなされていない。

本研究では、一連の $\text{Ca}(\text{Li}, \text{Al})_2$ 系の試料を作製し、その水素化に関する系統的な研究を行って本系の結晶構造と水素化特性を明らかにし、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

$\text{Ca}(\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ 系の $x=0.0, 0.2, 0.8, 1.0$ の組成について、グローブボックス中で母金属試料を化学当量比に秤量し、それをアルゴンアーク溶解することにより母合金試料を作製した。さらに、各試料について、 2.5×10^{-6} torr の真空下で 200°C, 3 時間の初期活性化処理を行った後、室温において 0.8MPa の水素を充填して 12 時間保持することにより試料の水素化を試みた。水素化前・後の試料について粉末 X 線回折実験を行って、水素化の有無と結晶構造の変化を調べた。

3. 研究成果

CaLi_2 と CaAl_2 については、アーク溶解によりそれぞれ C14 型および C15 型の単相試料を作製することができた。アーク溶解後の $x=0.2$ と $x=0.8$ の試料の X 線回折パターンを図 1 に示す。定性分析の結果、 $x=0.2$ では、 CaLi_2 , $\text{Ca}(\text{Li}_{0.4965}\text{Al}_{0.5035})_2$ (六方晶 C14 型構造) および CaH_2 が生成していることが分かった。一方、 $x=0.8$ では、 CaAl_2 , $\text{Ca}(\text{Li}_{0.2}\text{Al}_{0.8})_2$ (六方晶 C36 型), $\text{Ca}(\text{Li}_{0.35}\text{Al}_{0.65})_2$ (六方晶 C36 型) が生成した。これらアーク溶解後の試料について、上記 2. に述べた条件で水素化を試みたが、いずれの試料も水素と反応せず、水素化前・後の XRD パターンに変化は見られなかった。

4. まとめ

アーク溶解により、擬二元系 $\text{Ca}(\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ 系合金を作製した。 $x=0.0, 1.0$ ではそれぞれ C14 型および C15 型のラーベス相単相試料が得られたが、 $x=0.2, 0.8$ では目的組成以外の混相が得られた。これらの試料について、200°C, 3 時間の初期活性化処理を行った後、室温において 0.8MPa の水素圧下で水素化を試みたが、水素との反応は確認できなかった。

今後はアーク溶解後の母合金試料を熱処理することにより、全組成範囲 ($0 \leq x \leq 1.0$) における単相 (一部は混相) のラーベス相試料を作製することを試みる。さらに、初期活性化処理および水素化の条件を系統的に変化させて本系における最適な水素化条件を明らかにするとともに、本系の結晶構造と水素化特性の詳細を明らかにしてゆく予定である。

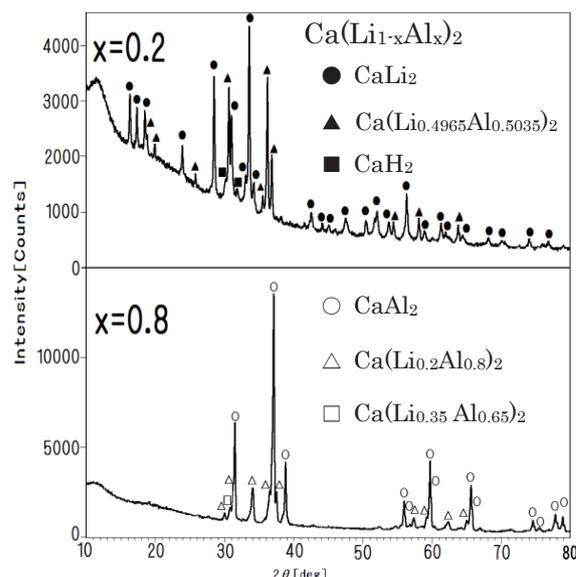


図 1. アーク溶解後の $\text{Ca}(\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ の XRD パターン

研究課題名
超強加工した鉄の微細組織に及ぼす溶質原子の影響

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・赤木 智行, 大阪府立大学・大学院工学研究科・本田 研二郎

1. はじめに

近年開発された特殊な形状不変な塑性加工法によって超強加工された金属は、常識を超える高強度や超塑性発現などの興味深い性質を示す。その起源はサブミクロン超微細粒組織であり、その形成機構がこれまで電子顕微鏡等を用いた組織観察により調べられている。しかし、微細粒の形成を担う転位や点欠陥の濃度や動的挙動を組織観察のみによって明らかにすることは難しく、これらを定量的・系統的に研究するには他の実験方法を相補的に用いる必要がある。本研究では、種々の欠陥による弾性エネルギー損失現象をスペクトル分析する「力学スペクトロスコーピー」と電気抵抗や磁気特性などの物理測定を組み合わせて、導入された欠陥を同定・定量し、さらにそれらの熱的安定性を定量的に解明することを目的とする。具体的には、純鉄において侵入型溶質原子が欠陥の生成と回復に及ぼす影響を調べ、合金における微細粒形成、その力学特性、相変態挙動などに関する基礎的知見を得ることを目指す。

2. 研究経過

市販の高純度鉄およびその素材を湿水素焼鈍により高純度化した鉄を、繰り返し積層接合圧延 (Accumulated Roll-Bonding, ARB) 法によって超強加工し、結晶欠陥の種類、密度、および回復挙動を上述の複数の実験手法を用いて調べた。

市販素材 (純度 99.99 %, 厚さ 2 mm の板) を 700°C で 48 h 湿水素雰囲気中で焼鈍した。これを A、市販素材を B と呼ぶ。力学緩和 (Snoek 緩和) の測定から求めた固溶炭素の濃度は、A では 1 at.ppm 未満、試料 B では 20 at.ppm であった。ARB は、1 回あたりの圧下率 50%, 室温、潤滑材使用、ひずみ速度 2.1 s^{-1} で、7 回 (相当ひずみ 5.6) までおこなった。これらの試料の微細組織を SEM/EBSD で調べ、力学特性を引張試験とビッカース硬さ測定により評価した。欠陥種の同定と熱的安定性の評価はビッカース硬さと 77 K での直流電気抵抗率測定、および力学スペクトロスコーピー実験により行った。

3. 研究成果

A と B について得られた実験結果を比較することにより、以下の知見が得られた。

- (1) 20 at.ppm 程度の固溶炭素が存在すると、強加工により結晶粒が速やかに均一に微細化する。
- (2) 炭素濃度が低いと、強加工しても RD // <110> であるような大きな結晶粒が残る。この結晶方位は圧延における安定方位であり転位が蓄積されにくいので、転位の動きに対する障害物 (例えば不純物原子) が少ないと、この方位の結晶粒を分断するような大角粒界の形成がほとんど起こらない。
- (3) 炭素濃度が高いほうがより多くの転位が導入され組織変化 (微細化) がより著しく、それを反映して力学特性の変化も大きい。
- (4) 炭素濃度が高いほうが加工組織が熱的に安定で、回復・再結晶が進行しにくい。

4. まとめ

純度が高いと超強加工による結晶粒微細化が難しく、超微細粒材料を効率良く作製するには固溶炭素をある程度以上含んでいることが必要である。また、固溶炭素の存在は微細組織の熱的安定性にも有利にはたらく。今後はさらに高い濃度の固溶炭素の影響、および固溶窒素の影響を調べる予定である。

研究課題名
ラスマルテンサイトの組織形成のメカニズム
Mechanism for Development of Lath Martensite Structure

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・Pham Hoang Anh, 吉田翔

1. はじめに

ラスマルテンサイトは日本刀の刃先などに現れる組織であり、古くから硬度や強度を得るために使用されている。最近では抗張力鋼板などの複合組織鋼の硬質組織として利用されその重要性が増している。この組織についての数多くの研究がされているが、その形成過程については不明な点が多い。申請者は特に結晶学及び三次元解析に重点を置いて研究を行い、ラスマルテンサイトの組織形成を解明することを目的としている。

平成 23 年度の共同研究では、ブロックの形態におよぼす固溶炭素量の影響を見るため、高炭素鋼ラスマルテンサイトの組織解析の形状解析を行い、ブロック境界の定量化を試みた。また、ラスマルテンサイトに含まれるラスサイズが不均一であり、これがラスマルテンサイトの形成過程と関係があると考え、低炭素鋼ラスマルテンサイトに含まれるラスの形状について解析を行った。

2. 研究経過

高炭素鋼ラスマルテンサイトの組織解析では Fe-0.78mass%C 合金を使用した。この合金に対して 1073K, 600s 保持後に水冷により焼入れ処理を施して全面ラスマルテンサイト試料とした。この試料に対し、FIB 加工によるシリアルセクション法と SEM/EBSP 法を併用し三次元的かつ結晶学的な組織解析を行った。

もう一つのラスの形状解析では Fe-0.2mass%C-2mass%Mn 合金を使用し、1473K, 600s 保持後に水冷により焼入れ処理を施して全面ラスマルテンサイト試料とした。この試料に対し、自動研磨によると本研究では、様々な生成条件でのラスマルテンサイト組織を作製し、その組織に対してシリアルセクション法とシリアルセクション法と SEM 法を併用し三次元形状の観察を行った。

3. 研究成果

最初に高炭素鋼ラスマルテンサイトにおける形態解析の結果を示す。図 1 に Fe-0.78mass%C ラスマルテンサイトのパケットを示す。各色は K-S バリエントを示している。この中の一つのバリエントを抜き出した像が図 2 である。昨年度報告した炭素鋼ラスマルテンサイト同様に板状のブロックはほとんど観察されず、双晶関係を持つブロック境界の増加が確認された。このブロック境界の法線のヒストグラムをオーステナイトの標準ステレオ投影図上に示した図を図 3 に示す。この図は(a)双晶関係を持つブロック境界と(b)双晶関係から 10 度ずれた関係を持つブロック境界について示している。低炭素鋼では共通最密面であるオーステナイトの(111)面にブロック境界が集積するのだが、今回測定した高炭素鋼では双晶関係から 10 度ずれた関係を持つブロック境界は[010]y 晶帯に分布する傾向が見られた。双晶関係から 20 度ずれた関係を持つブロック境界でも同様の結果が得られている。このブロック性格ごとの境界面の相違が生じた理由については以下のように考えている。組織形成初期に成長したブロックは周囲に障害がないので晶癖面がブロック境界とほぼ同じになると考えられる。続いて現れるブロックは初期に現れたブロックと双晶の関係を持ち、その境界も晶癖面に近いと考えられる。以前の研究に炭素鋼ではパケット形成時、ブロック形成後にそのブロックと双晶関係を持つブロックが次に生成しやすいという報告があり、本研究の結果はその内容を支持する結果となっている。

つづいて低炭素鋼ラスマルテンサイトに含まれるラスの形状解析結果を示す。まず図 4 に Fe-0.2mass%C-2mass%Mn ラスマルテンサイトの SEM 像を示す。この像は 3%ナイトールでエッチングされており、残留オーステナイトフィルムと炭化物が現出している。残留オーステナイトフィルムはラス境界を覆うように存在していることが知られており、本研究でも残留オーステナイトフィルムに囲まれた領域をラス境界と考えた。そのような視点から観察すると、組織内には厚さ数 μm の粗大なラスが点在していることがわかる。この粗大なラスについて三次元解析を行った。その結果を図 5 に示す。図中の黄色や水色のラスはいくつかの板状の組織が融合している。この様な形状は一つのラスから成長したものととは考えにくく、複数のラスが融合して形成されたと考えられる。

4. まとめ

本年度は低炭素および高炭素鋼ラスマルテンサイトを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のブロック境界の定量解析を行ったところ、双晶関係から外れた高角ブロック境界は共通最密面である{111}オーステナイト近傍に集積しない。
2. 低炭素鋼ラスマルテンサイトには幅数 μm 以上の粗大ラスが多く含まれているが、これらは複数のラスが融合して構成されている。

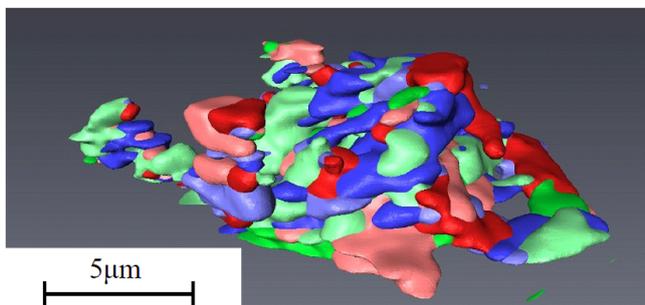


図1 Fe-0.78C ラスマルテンサイトのパケット.

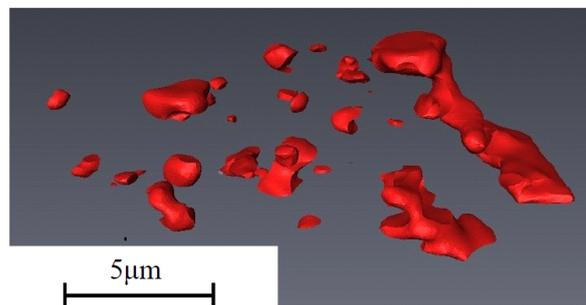


図2 図1に含まれる同一K-Sバリエント群.

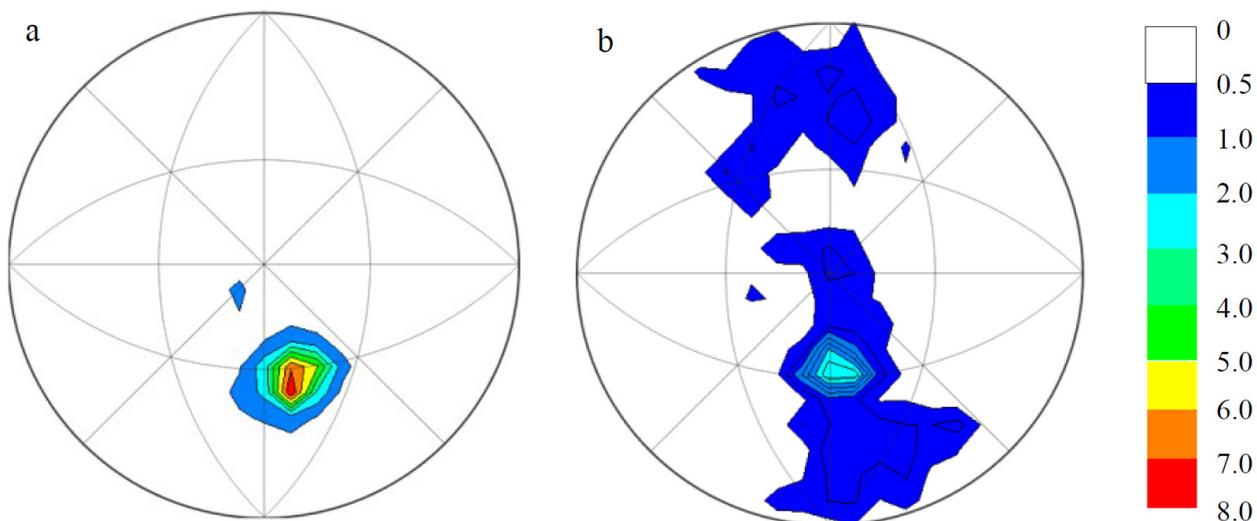


図3 図1に含まれるブロック境界のヒストグラム. a) 双晶関係および b) 双晶から10度ずれた方位関係を持つブロック境界. 右図は頻度のカラーインデックスを示す.

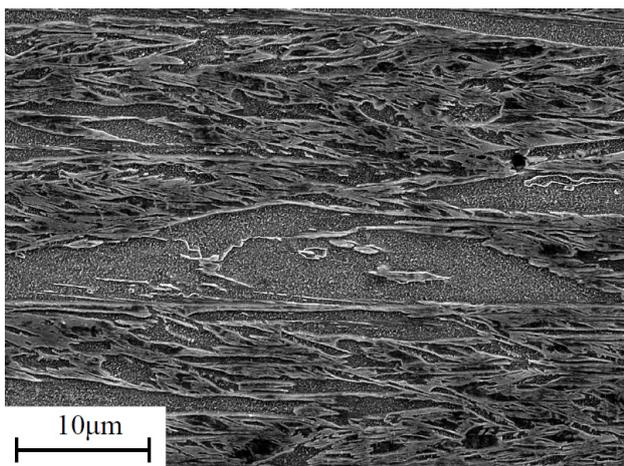


図4 Fe-0.2C-2Mn ラスマルテンサイトのSEM像.

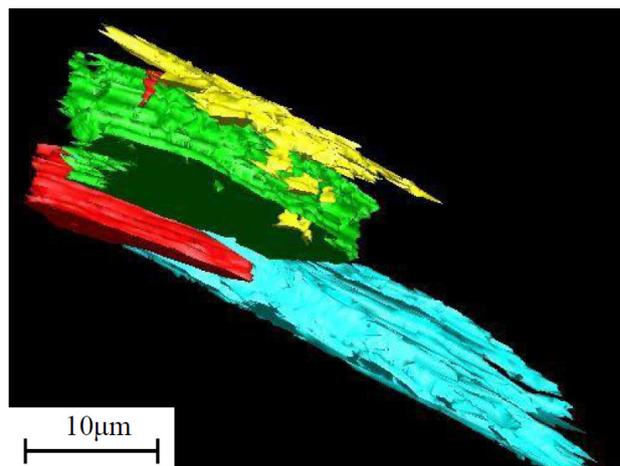


図5 粗大マルテンサイトラスの三次元像.

逆磁歪式トルクセンサシステム要素技術の開発

弘前大学・北日本新エネルギー研究所・島田 宗勝

弘前大学・北日本新エネルギー研究所・久保田 健、
弘前大学・理工学研究科（院生）・館岡 賢司、
弘前大学・理工学研究科・古屋 泰文

1. はじめに

自動車を含む電子制御移動体における動力と操舵系の制御・診断のためにはトルク情報が重要である。我々は、高磁歪を有する金属性トルクリングとそのリングが発現する逆磁歪現象を検出する非接触型センサから構成されるトルクセンサシステムの開発を目指しており、これは小型化に有利な方式であることから車載用システムとして有望である。本研究では、システムを構成する各素材の開発を含めた包括的な研究を目的とする。

2. 研究経過

これまでの研究では、FeGa系とFeCo系磁歪合金をリング材、チタンや非磁性ステンレス鋼をシャフト材、ホールICを検出材とした模擬システムを試作し（図1）、操舵・転舵に伴う出力電圧特性やその強度分布について調査を進めてきた。その中で、出力電圧に強い温度依存性が発現することが明らかとなり、この抑制が必須の課題であることが分かった（図2）。これについては、異材接合により一体化形成されるリングシャフト間の応力、つまり熱膨張係数の差が主たる要因として考えられる。よって、受け手側であるシャフトの適材選定が必須であり、各部材の線熱膨張係数を測定・評価した。

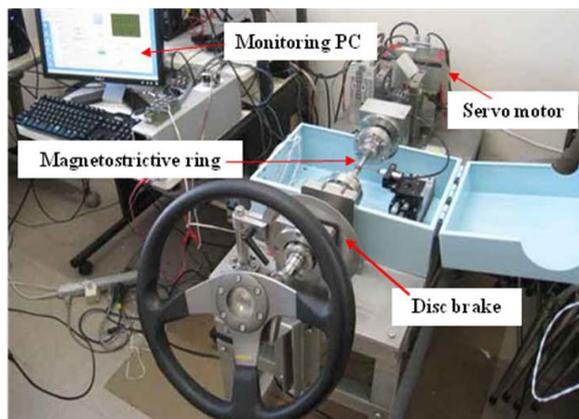


図1 試作したトルクセンサシステム実機。

3. 研究成果

熱膨張試験は、自動車部材の使用温度域を考慮し、 $-50\sim+150^{\circ}\text{C}$ を想定した。測定シャフト候補材および磁歪合金における線熱膨張係数は、熱機械試験機（TA社製 Q400）を用い、JIS(A1325)に対応可能な範囲で準拠した状況にて室温以上での測定を行った。

図3に、本研究で磁歪リング材として採用している $\text{Fe}_{49}\text{Co}_{49}\text{V}_2$ 合金と $\{\text{Fe}_{0.77}(\text{Ga}, \text{Al})_{0.23}\}_{99}\text{Zr}_{0.5}\text{C}_{0.5}$ 合金、シャフト材の候補である高Mn非磁性鋼および標準物質としての純Alにおける線熱膨張率（ α ）の測定結果を示す。全ての曲線が室温（ 25°C ）からの昇温初期に、線熱膨張係数の急激な立ち上がりを示すが、余熱からのヒータ作動特性の影響を受けていると考えられる。その一方で、Alの実測値と文献値の比較から、線熱膨張係数は、 100°C 以上であれば精度よく測定できることが分かった。よって、室温付近の線熱膨張係数については、材料が相変態を伴わないことを前提条件に外挿値を採用した。

図にみるように、本研究グループで開発したFeGa系磁歪合金の線熱膨張率は、室温付近で約 $15\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ であり、この値はTi（ $8.4\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ）よりも高く、SUS304（ $17.3\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ）よりも若干低い。Fe₄₉Co₄₉V₂合金の線熱膨張係数は $8.7\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ であり、この値は文献値（ $9.0\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ）と同等であった。これら測定結果から図2にみるような温度特性を考察すると、FeGa系リング材とTiシャフト材の場合には線熱膨張係数の差が大きく、温度上昇に伴って冷やし嵌めで形成した界面における“たが応力”が低下するため、シャフトのねじりトルクがリング材に伝達されにくくなると考えられる。他方、FeCo系リング材とTiシャフト材の場合、線熱膨張係数は同程度である（リング材の値がわずかに大きい）。このため、前者の場合と比して、温度変化に伴うたが応力の低下の影響があまりみられなかったことにより、広い温度範囲でフラットなトルク感度特性が得られたものと判断できる。

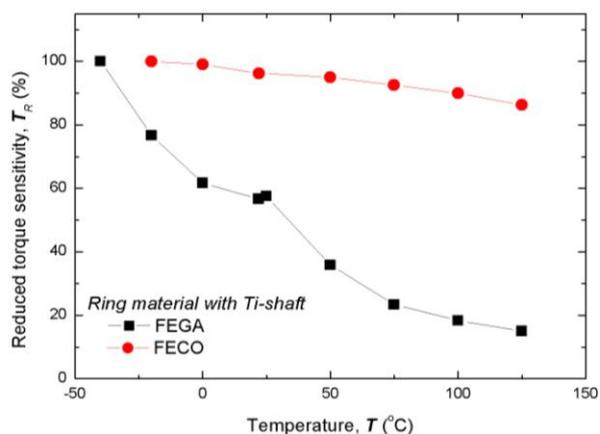


図2 トルクセンサシステム試作機におけるリング材別トルク感度の温度依存性。（シャフト材はTi、一体化は冷やし嵌めによる）

尚、FeGa 系合金の 500°C 付近における線熱膨張係数の増大は熱分析により、構造相変態であることが判明している。

よって、トルクセンサシステムの要素デバイスとして磁歪合金リングおよび非磁性シャフト材を検討過程において、リング材が $\text{Fe}_{49}\text{Co}_{49}\text{V}_2$ 合金であれば、シャフト材は Ti が好ましいと言える。その一方で、リング材が $\{\text{Fe}_{0.77}(\text{Ga}, \text{Al})_{0.23}\}_{99}\text{Zr}_{0.5}\text{C}_{0.5}$ 合金であればシャフト材は Ti ではなく、FeGa 系合金と等しい線熱膨張係数 ($15 \times 10^{-6}/\text{C}$) を有する非磁性の高強度材料が好ましいことがわかった。

図 3 には非磁性シャフト材開発の最新動向として、高 Mn 鋼の線膨張係数を測定したデータも合わせて示してある。本鋼材は FeMnCrSiC を主成分とする高強度材であり、高価な元素を含まない点、ならびに Mn と C の 2 成分量の調整によって非磁性化と線熱膨張係数を $9 \sim 19 \times 10^{-6}/\text{C}$ の範囲で調節できる特徴を持つ。¹⁻³⁾ 尚、A 材はキャスト品を放電加工で切り出したもの、B 材は A の余材を 900°C で 6 時間溶体化後、炉冷したものである。図にみるように、高 Mn 鋼の線熱膨張係数は A と B の両材とも 170°C 付近を境に変化しており、低温側で $13 \times 10^{-6}/\text{C}$ 、高温側で約 $17 \times 10^{-6}/\text{C}$ を示した。高 Mn 鋼は、 $\{\text{Fe}_{0.77}(\text{Ga}, \text{Al})_{0.23}\}_{99}\text{Zr}_{0.5}\text{C}_{0.5}$ 合金と比して線膨張係数の誤差 $1.0 \times 10^{-6}/\text{C}$ 以下を目標として秤量・溶製したものの、いずれの線熱膨張係数とも目標値 ($15 \times 10^{-6}/\text{C}$) と $\pm 2 \times 10^{-6}/\text{C}$ ほど乖離が生じた。

高 Mn 鋼は炭素鋼等の汎用鋼材と比して熱伝導率が一桁程度小さいことが報告されている。このため、熱膨張測定で試料棒材の温度追従が適切でなかった可能性も今後の検討事項であるが、部材の使用温度域である $-50 \sim +150^\circ\text{C}$ を想定し、低温側を含めた低昇温速・精密な測定により、特性評価を行う必要がある。また、組成の再調整を含め、後熱処理プロセスの見直しを行い、FeGa 系合金と同値の熱膨張係数を有する非磁性高 Mn 鋼を見出し、シャフト材化ならびにトルクセンサシステムへの組込を行い、システムと全体としての性能向上に繋げてゆく。

4. まとめ

本申請研究では、逆磁歪式トルクセンサシステム要素技術の開発の一環として、システムを構成する各部材の特性向上・最適化を目指し、特に、シャフト用途としての非磁性の高強度材の選定を目的とした。

磁歪リング材とシャフト候補材の線熱膨張係数測定を行い、これまでに得られていた実験結果、試作トルクセンサシステムでの出力電圧の温度特性と照らし合わせることで、電圧出力を発生する基幹部材である磁歪リングと非磁性シャフト両材の基本特性である熱膨張係数に差異があることが、温度特性の顕著な変化の原因であることを突き止めた。 $\{\text{Fe}_{0.77}(\text{Ga}, \text{Al})_{0.23}\}_{99}\text{Zr}_{0.5}\text{C}_{0.5}$ 合金磁歪リングを用いた場合の出力電圧の温度特性改善にむけて、非磁性の高 Mn 鋼を新たにシャフト材の候補として加え、合金作製を行い、線熱膨張率を測定し、結果、FeGa 系リング材とほぼ同等の線熱膨張係数が得られる可能性を突き止めた。今後、素材の作製プロセスに慎重な検討を加え、熱膨張率を適切に制御し、シャフト材化する。さらにはリングーシャフトの組込み法についても検討を加え、トルクセンサシステム用デバイスとして意義のある成果が出るよう研究を進めてゆく。

参考文献

- 1) 斉藤 利生, 日本金属学会誌, 27 (1963) p.376.
- 2) V-H. Schumann, Neue Hütte, 17 (1972) p. 605.
- 3) 佐々木 晃史, 渡辺 健次, 野原 清彦, 小野 寛, 近藤 信行, 佐々木 徹, 佐藤 周三, 一瀬 功, 川崎製鉄技報, Vol. 13 (1981) p. 381.

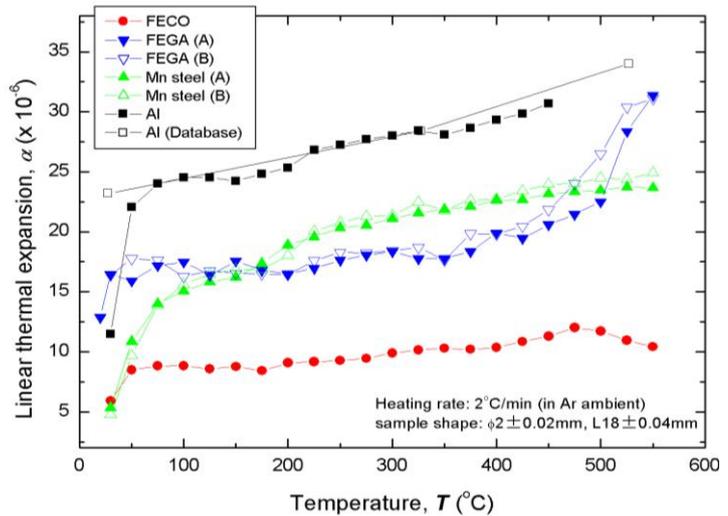


図 3 磁歪リング材、非磁性シャフト材およびアルミ各棒材における線熱膨張係数の温度依存性。

FeCo 合金系磁歪現象の Co 過剰域濃度依存性

研究代表者名

弘前大学・理工学研究科・古屋泰文

研究分担者名

東北大学・金属材料研究所・後藤 孝、
弘前大学・理工学研究科・館岡 賢司、三上 晃右、熊林 和之
遠藤 直人、菅原 健人、牧野 真也

1. はじめに

次世代で要求される人間の手のようにソフトで高精細な作業機能を備えた、知能ロボットや低侵襲型医療機器でのマニピレータやロボットハンド部では、ハンドに力覚・触覚を備えなければならぬので、指先だけでなく指の関節部においても高精度に回転角度やねじり力を計測し、制御することが要求される。しかし、現時点でのモバイル機器や知能ロボット等に組込可能な小型軽量、構造簡単で高感度なトルクセンサは市販されておらず、次世代ロボットへの適用を視野に入れた小型、高感度トルクセンサの開発が求められている。

本研究で用いる開発中のトルクセンサシステムは、従来型トルクセンサ方式と異なり、漏れ磁束直読式で外部からの励磁回路が不要であり、大幅に小型・軽量化が可能な力・位置制御スマートアクチュエータユニットを開発できる。我々は現在までに、基礎的な物性調査からセンサ開発、センシングシステムの構築までを終了している。

このトルクセンサシステムは磁歪材料の特性に大きく依存しており、優れた磁歪材料の作製、選択が重要である。そこで我々は FeCo 系磁歪合金に着目し、研究を進めてきた。Fe と Co を 1 対 1 で混合した合金はパーメンジュール(permendur)と呼ばれ、高キュリー温度、高飽和磁化、高透磁率、高磁歪量といった優れた磁気特性を持っている。また 70%Co 添加した際に優れた磁歪量を発現するという結果も報告されている。[1]

本研究は FeCo 系磁歪合金の Co 濃度依存性の調査を中心に、組成設計や結晶粒径の制御、異方性の付与といった構造制御と降伏強度向上を目的としたプロセス改善などの最適作製条件の探査・導入による磁歪材料自体の高性能化を目指した開発研究を行う計画である。

2. 実験方法

試料作製は、磁歪材料は目標組成となるように各元素を秤量し、プラズマアーク溶解装置[TIG-400F：東栄科学産業社製]を用い、母合金を作製した。その後母合金から磁気特性評価用の試験片(2mm×3mm×5mm)を切り出した。その試験片に、熱処理を 420°C で 24h、(Fcc+Bcc)相と Bcc 単相の境界温度で 5h 焼鈍した。

特性評価について、磁歪材料の結晶構造解析は X 線回折法(XRD)、磁歪は歪ゲージ法、磁気特性は振動試料型磁力計(VSM)を用いて分析・評価を行った。

3. 研究成果

磁歪測定の結果、溶解剤においては Co の添加量が増加するとともに磁歪量 λ が増加し、Fe₃₀Co₇₀ で最大となり(116ppm)、Fe₂₅Co₇₅ では磁歪量が減少した(84ppm)。420°C の熱処理後、Fe₂₅Co₇₅ 以外の試料はいずれも約 100ppm 程度まで低下した。また Fe₂₅Co₇₅ は熱処理後、磁歪量が 90ppm まで増加した[Fig1]。

磁化測定の結果、Co の添加量が増加するにしたがって飽和磁化量 Ms は 224emu/g から 197emu/g と低下した。また、ヤング率 E も Co の添加量増加に従って 210GPa から 183GPa へと低下した[Fig2]。保磁力は Co の添加量の増加に伴い増加し、熱処理を施すことでさらに増加した[Fig3]。

次に境界温度 P・B における熱処理の結果について述べる。Fe₂₅Co₇₅ を未熱処理、420°C・5h、相境界の 740°C・5h、相境界より高い 780°C の四つの条件で比較した。各熱処理条件での磁歪量は未熱処理材が 84ppm、420°C・5h で 90ppm、相境界の 740°C・5h で 96ppm、相境界より高い 780°C で 90ppm となった。この結果から、熱処理条件が相境界の 740°C・5h のものが最も高い磁歪量となった。

4. まとめ

本研究において以下の知見を得た。

- 1: 熱処理を施していない Fe-50-75at%Co 合金の磁歪量は Co 濃度が 70at% のときピークになり、それ以降は低下していく。
- 2: 420°C の熱処理を施した Fe-50-75at%Co 合金の磁歪量は、Fe₂₅Co₇₅ を除きいずれの試料も 100ppm 程度まで低下した。また Fe₂₅Co₇₅ 試料の磁歪量は相境界温度で焼鈍することにより 96ppm へと増加した。

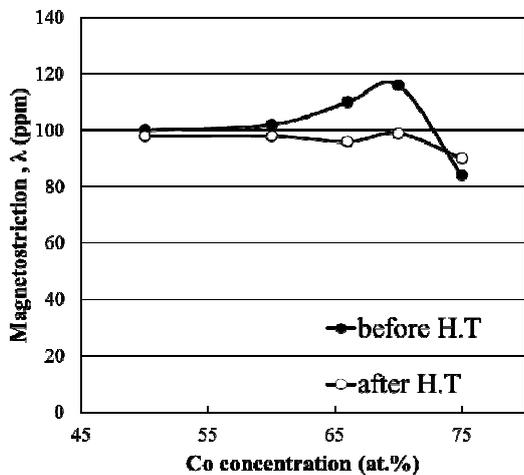


Fig1: Magnetostriction of various Co concentration FeCo Alloy .

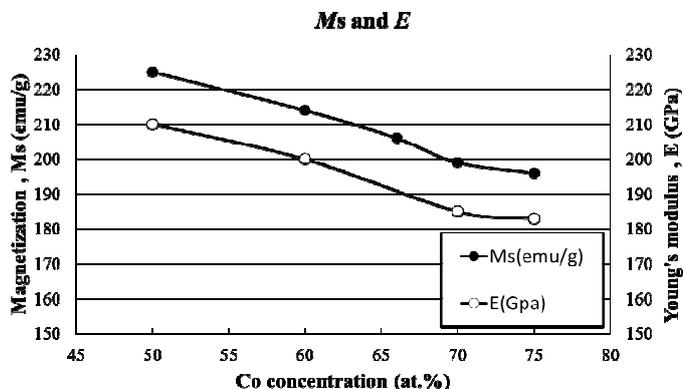


Fig2: Saturation Magnetization and Young's Modulus of various Co concentration FeCo Alloy .

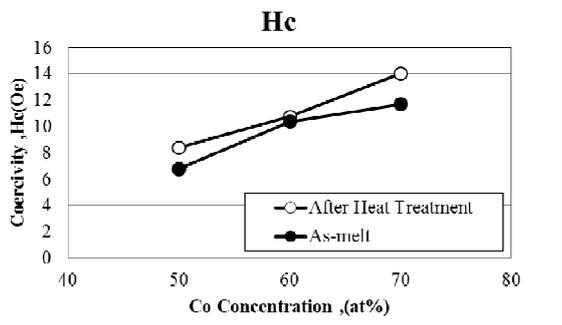


Fig1: Coercivity of various Co concentration FeCo Alloy

参考文献

- [1] Liyang Dai and Manfred Wuttig Dept. of Mat. Sci. & Eng., University of Maryland, College

Mo-Si-B 合金と炭化物の *in-situ* 複合化による新たな超高温材料の展開

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、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発熱を要するエネルギー変換システム（熱機関）に対しては、Ni 基超合金の耐用温度を超える温度域で使用可能な超高温材料の実用化が強く求められている。そこで本研究では、Mo-Si-B 合金と各種炭化物の *in-situ* 複合化による新たな超高温材料の展開を図ることを目的とする。これまで申請者は、Mo 固溶体と Mo_3Si と Mo_5SiB_2 の三相からなる Mo-Si-B 合金の組織と相安定性、超高温強度について系統的な調査を行ってきた。その結果として、この三相合金に対して幾つかの炭化物が相平衡することをつきとめた。そこで本研究では、Mo-Si-B 合金と炭化物からなる新規な超高温材料に対して、超高温特性と同時に中低温で良好な破壊靱性、疲労特性等を付与するための材料設計原理を確立する。

2. 研究経過

本年は、Mo-Si-B と TiC からなる、Mo-Ti-Si-C-B 五元系合金中の相安定性や組織形成等に注目した。試料は、アルゴン・アーク溶解法にて Mo-Si-B 合金に TiC を添加し熔製した。本研究では、組成に依存した Mo 固溶体 (Mo_{ss})、 Mo_3Si 、 Mo_5SiB_2 、TiC、その他構成相の体積率や組織、合金密度の変化などを系統的に調査した。熔製材をさらに、1800 °C、24 時間、アルゴンガス雰囲気中で熱処理した。熔製材ならびに熱処理材中の構成相の同定は、X 線回折法 (XRD)、走査型電子顕微鏡 (SEM) における反射電子像観察 (BSE)、エネルギー分散型 X 線分析 (EDX) などで行った。

3. 研究成果

準備した合金の組成は、TiC を 1 つの元素として仮定した上で、合金全体の Mo 濃度が 65at% となる Mo-5.0at%Si-10.0at%B-20at%TiC (65Mo 合金) と、合金全体の Mo 濃度が 70at% となる Mo-5.0at%Si-10.0at%B-15at%TiC (70Mo 合金) の 2 種類である。アルキメデス法による密度測定の結果、65Mo 合金の密度は 8.78 g/cm^3 、70Mo 合金は 8.98 g/cm^3 であり、大いに低密度化が図られた。

図 1 に、SEM-BSE で観察した 2 つの合金の凝固組織を示す。65Mo 合金は初晶が TiC であり、第 2 晶として Mo_5SiB_2 (T_2 相)、さらに Mo 固溶体と TiC の共晶組織が存在した。さらに、これら相と相の間に極微細な共晶組織が形成されていた。70Mo 合金は初晶が Mo 固溶体であり、その他は全体が極微細な共晶組織で形成されていた。

そこで図 2 に、65Mo 合金中に見られた極微細な共晶組織を高倍率 SEM-BSE で観察した結果を示す。XRD や EDX の結果も併せて考慮すると、共晶コロニー内は Mo_{ss} と T_2 と TiC による三相共晶であり、コロニー境界では Mo_{ss} と T_2 と Mo_2C による三相共晶であると結論付けられた。図 3 には、70Mo 合金中に見られた極微細な共晶組織を高倍率 SEM-BSE で観察した結果を示す。同様に検討した結果、この合金は Mo_{ss} 、 T_2 、TiC、 Mo_2C の四相共晶で広く覆われていることがわかった。

これら熔製材を 1800 °C、24 時間、アルゴンガス雰囲気中で熱処理した後の組織を図 4 に示す。凝固組織に比べて、両合金共に組織が粗大化していることは明らかである。しかし、熱処理材の構成相はいずれも熔製材の場合と同じであることから、 Mo_{ss} 、 T_2 、TiC、 Mo_2C は熱平衡の関係にあることが示された。

4. まとめ

得られた研究成果より、Mo-Si-B 合金中に TiC を添加することによって複数の共晶反応が発現し、凝固組織を微細化する効果があることが明らかとなった。Mo-Si-B 三元系合金では、凝固過程で粗大な初晶や非平衡相が晶出し、組織制御が困難であったことから、TiC の添加は Mo-Si-B 合金の低密度化や組織制御の観点から効果的であることがわかった。

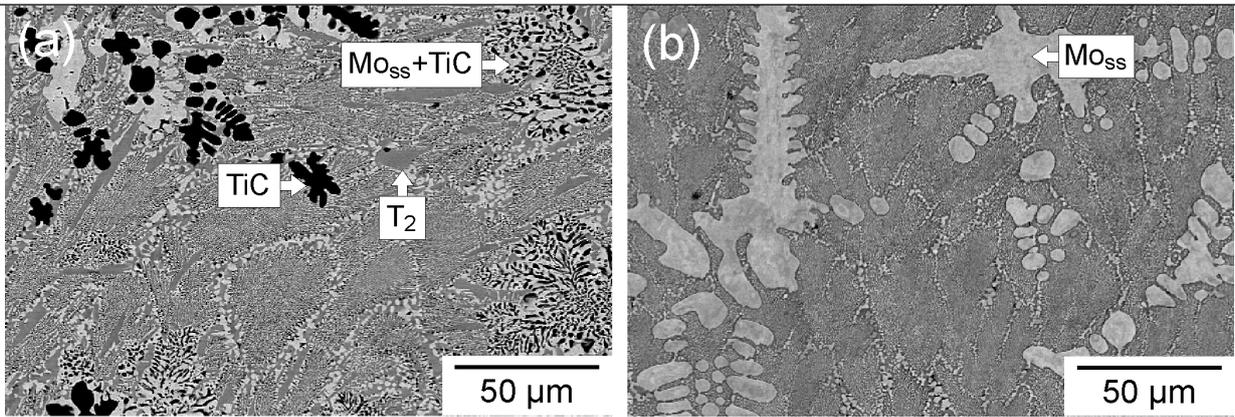


図1 Mo-Si-B-TiC合金の凝固組織. (a) 65Mo合金. (b) 70Mo合金.

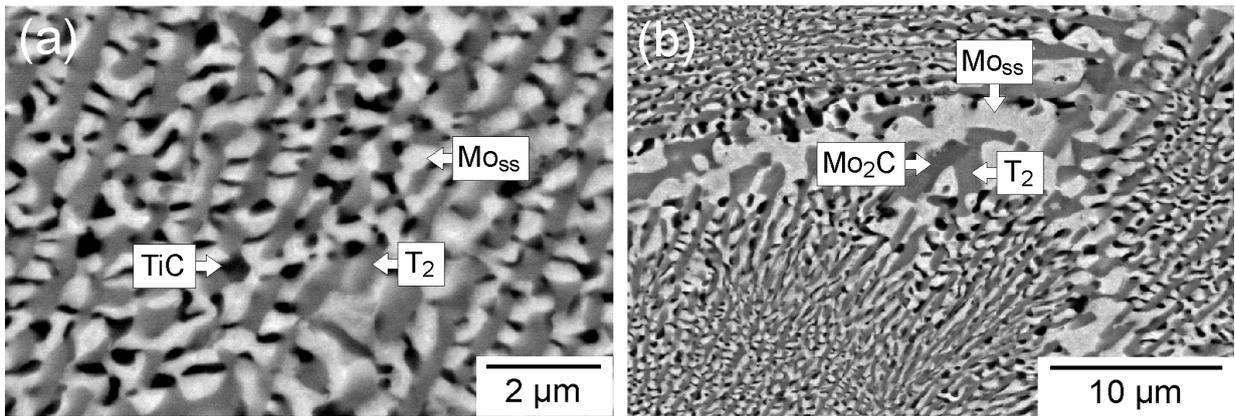


図2 65Mo合金の微細共晶組織. (a) 共晶コロニー内部. (b) 共晶コロニー境界部.

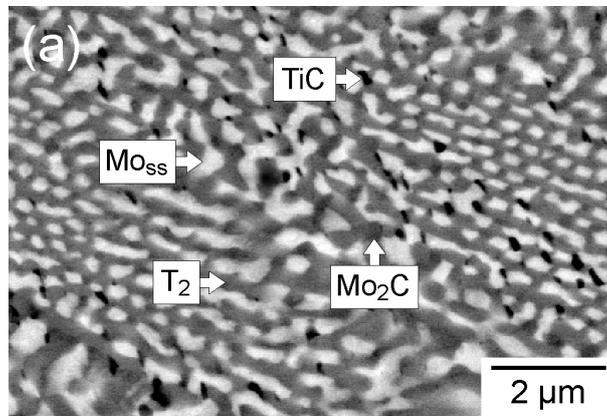


図3 70Mo合金の微細共晶組織.

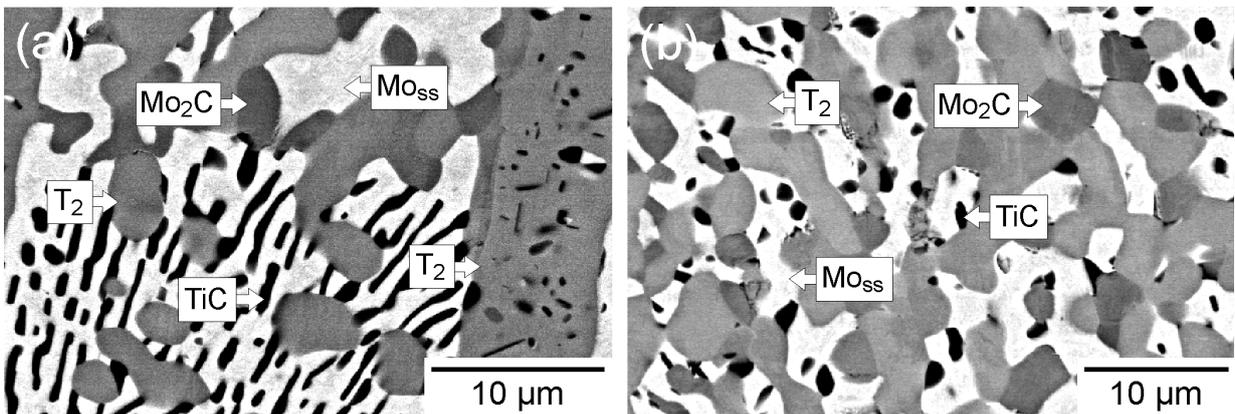


図4 Mo-Si-B-TiC合金熱処理材の微細組織. (a) 65Mo合金. (b) 70Mo合金.

研 究 課 題 名
マイクロPDを用いた金属単結晶の作製

研究代表者名
東北大学大学院工学研究科 准教授 須藤 祐司

研究分担者名
東北大学大学院工学研究科 准教授 及川 勝成

1. はじめに

形状記憶合金や磁歪材料など機能性材料の新規合金、作製プロセスの開発が要求されている。特にそれら機能性材料は、単結晶において最大限の性能が発現される。また、それら単結晶の形状を制御する事が望まれている。そこで本研究では、ファイバー状、板状、パイプ状など種々の形状制御が可能なマイクロPD法を用い、上記機能性材料の異形単結晶を作製することを目的とする。

2. 研究経過

本年度は、申請者が使用していた青葉山キャンパス、マテリアル・開発系A棟が大震災にて大きな被害を受け、マテリアル棟に設置していたマイクロPD装置を吉川教授の研究室へ移転した。移設にあたっては、先ず、マイクロPD装置をマテリアルA棟より該マイクロPD装置を製造したTDK秋田工場へ搬送し、動作確認を行った。その後、吉川研究室へ移設を行った。その間、マイクロPD装置にて作製する形状記憶合金、特に強磁性形状記憶合金の単結晶化のための合金組成の最適化を検討した。

3. 研究成果

マイクロPD装置にて種々の形状を有する金属単結晶を作製するためには、合金組成の観点より、液相と固相との二相領域が狭いコングルエント組成の材料を選択する必要がある。種々の強磁性形状記憶合金の中で、Ni-Fe-Ga合金において二相領域が非常に狭い組成領域を見出した。しかもそれら合金は、超弾性特性を有し、異形単結晶材料を作製し易い。

4. まとめ

本年度は、形状記憶合金、中でも強磁性形状記憶合金として有望であるNi-Fe-Ga合金の最適組成化を試みた。本単結晶は、Ni-Mn-Gaなどの他の強磁性形状記憶合金に比し、高い破壊強度を有しているため、ファイバー状でも極めてフレキシブルな超弾性特性が得られると期待できる。大震災の影響により、マイクロPD装置を用いたファイバー状単結晶の作製は、未だ満足に行えていないが、今後、種々の条件（速度、温度、雰囲気）での作製を試み、ファイバー状強磁性形状記憶合金単結晶の作製を試みる。