

研 究 課 題 名

高圧ねじり加工を用いたナノ組織制御による Co-Cr-Mo 合金の力学的特性の改善

研究代表者名

九州大学大学院・工学研究院・堀田 善治

1. はじめに

Co-Cr-Mo (CCM) 合金は、強度、耐食性、耐摩耗性および血液適合性に優れていることから、人工関節および金属ステントなど、多くの医療用デバイスの材料として一部実用化されている。しかし、これら医療用デバイスの高性能化・安全性向上には、本合金のさらなる高強度化および高硬度化等、力学的特性の改善が不可欠である。また近年では、本合金を金型、ガラス繊維を含む樹脂製品の射出形成シリンダー等、一般産業用金属材料として使用することが期待されている。一般産業への応用を実現するためにも、本合金のさらなる力学的特性の改善は不可欠である。

CCM 合金の力学的特性を改善する手段の一つに、マルテンサイト相である ϵ 相の生成制御が挙げられる。これは、母相である γ 相中に ϵ 相が生成することにより、強度や耐摩耗性が改善するためである。しかし、 ϵ 相は、脆性相であるため、延性が著しく低下することが問題となる。これに対して、巨大ひずみ加工の一つである、高圧ねじり (HPT) 加工を施すことにより得られるナノメートルオーダーの超微細組織は、延性の低下を防ぎつつ強度を改善することが可能である。

本研究では、HPT 加工を用いて γ 相中に ϵ 相を生成し、かつ組織を超微細化することにより、CCM 合金の力学的特性を改善することを目的とした。

2. 研究経過

まず γ 単相の CCM 合金を得るための溶体化処理条件の決定を行った。受入れまま材に対して、処理温度および処理時間を変化させて溶体化処理を行い、電子線後方散乱回折法 (EBSD) を用いて構成相を分析した。

次いで、決定した条件に基づいて溶体化処理を行った CCM 合金に対して、回転数 N を変化させて HPT 加工を施した (回転速度 1 rpm、圧力 6 GPa)。回転数は、 $N=0.25, 0.5, 1$ とした。HPT 加工を施した CCM 合金の微細構造は、光学顕微鏡法、透過型電子顕微鏡法 (TEM)、X 線回折法 (XRD) および EBSD を用いて分析した。また、HPT 加工を施した試験片の表面および断面の硬さ分布について、ビッカース試験機を用いて調査した。

3. 研究成果

図 1 に EBSD を用いて分析した、各条件で溶体化処理を行った CCM 合金の phase map を示す。処理温度 1273 K、処理時間 3.6 ks および 7.2 ks で溶体化処理を行った場合の γ 相の体積率は、それぞれ 91% および 97% である。これに対して、処理温度 1473 K、処理時間 3.6 ks で溶体化処理を行った場合の γ 相の体積率は、99% であり、他の溶体化処理条件に比べ、 γ 相の体積率が最も高くなることがわかった。以上の結果から、本研究では、処理温度 1473 K、処理時間 3.6 ks の溶体化処理を施した CCM 合金を HPT 加工に供した。

HPT 加工前後の CCM 合金の構成相について、EBSD を用いて分析した。図 2 に EBSD を用いて分析した、HPT 加工前後の CCM 合金の γ 相と ϵ 相の体積率の回転数依存性を示す。HPT 加工前は、 γ 相の体積率が 99% であったのに対して、HPT 加工後は、回転数の増加に伴って γ 相が減少し、 ϵ 相の体積率が 65% ($N=1$) まで増加している。これらの結果から、HPT 加工における回転数を制御することにより、 γ 相中に生成する ϵ 相の割合を制御可能であることが明らかとなった。

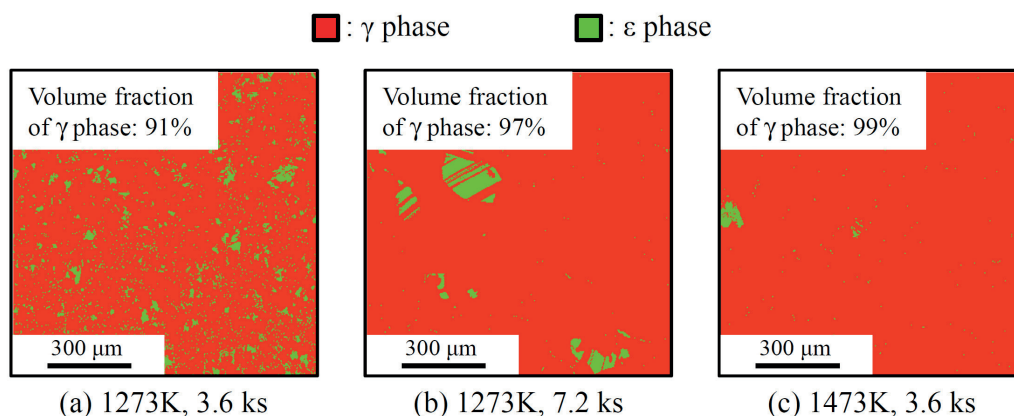


図 1 EBSD を用いて分析した各条件で溶体化処理を行った CCM 合金の phase map.

図 3 に HPT 加工前後の CCM 合金の TEM 像（明視野像および制限視野電子回折像）を示す。明視野像から、HPT 加工を施すことにより、結晶粒径が 100 nm 以下に微細化されていることがわかる。また、制限視野電子回折像において、回折スポットが回折リング（デバイリング）へと変化していることから、HPT 加工を施すことにより、結晶粒の微細化が生じることがわかる。これらの結果から、CCM 合金に対して HPT 加工を施すことにより、 γ 相中に生成する ϵ 相の割合を制御可能であると同時に、組織のナノメートルオーダーへの微細化が可能であることが明らかとなった。

図 4 に HPT 加工前後の CCM 合金の表面のビッカース硬さ分布を示す。HPT 加工を施すことにより、ビッカース硬さが 283 Hv から、最大 564 Hv に増加している。また、 $N=0.5$ では、中心部および外周部のビッカース硬さの差が 30% であるのに対して、 $N=1$ では 15% である。以上の結果から、HPT 加工を施すことにより、CCM 合金の表面硬さを改善することが可能であり、さらに回転数を増加することにより、硬さ分布の均一性も改善可能であることが明らかとなった。また、図 5 に HPT 加工後の CCM 合金の表面のビッカース硬さの相当ひずみ依存性を示す。相当ひずみ約 15 までは、急激に表面硬さが改善し、相当ひずみ約 30 以降は飽和している。この結果は、相当ひずみ約 15 までの範囲で ϵ 相の形成および結晶粒の微細化が生じていること示唆している。

4. ま と め

CCM 合金の力学的特性を改善することを目的とし、HPT 加工を用いて CCM 合金の微細組織制御を行った。本研究により、HPT 加工を用いることにより γ 相中に生成する ϵ 相の割合を制御可能であると同時に、組織の超微細化が可能であることが明らかとなった。また、HPT 加工を施すことにより、表面硬さが最大 2 倍となることが明らかとなった。以上の結果から、強度についても HPT 加工を施すことにより、改善可能であると期待される。

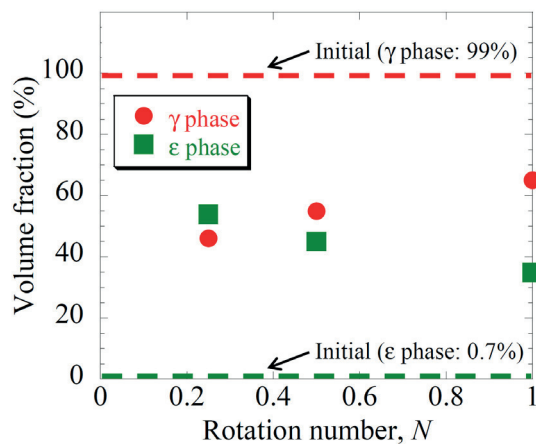


図 2 EBSD を用いて分析した HPT 加工前後の CCM 合金の γ 相と ϵ 相の体積率の回転数依存性

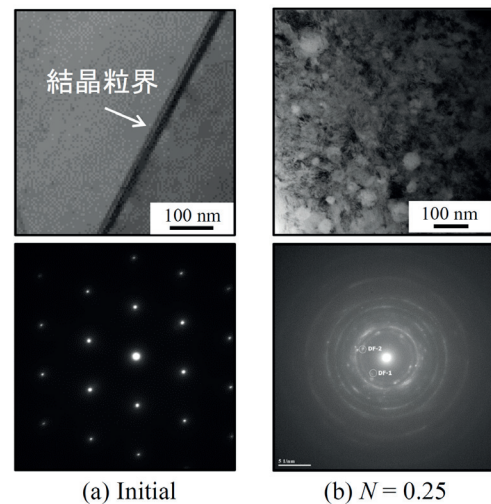


図 3 HPT 加工前後の CCM 合金の TEM 像（明視野像および制限視野電子回折像）

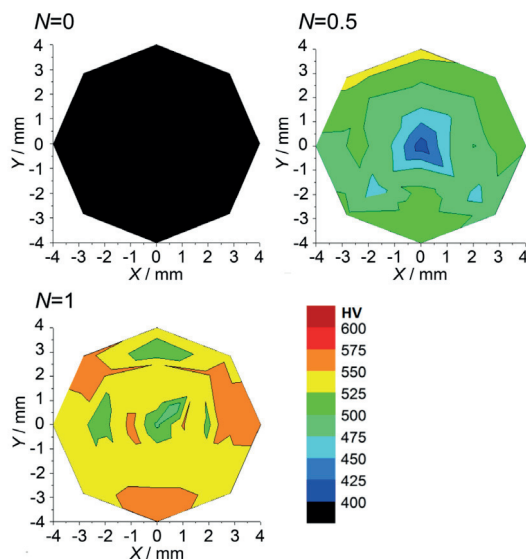


図 4 HPT 加工前後の CCM 合金の表面のビッカース硬さ分布

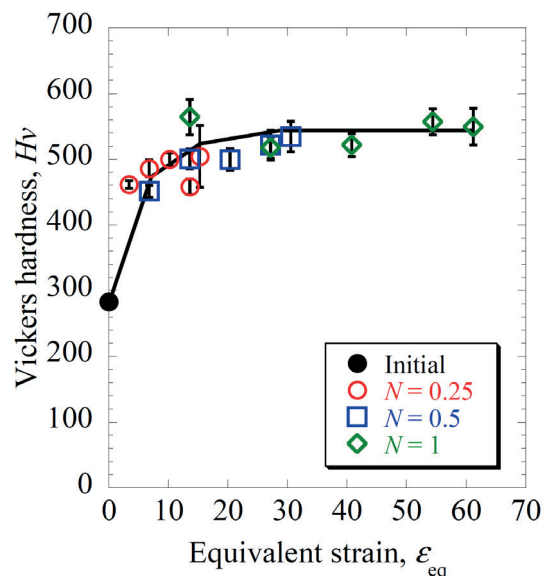


図 5 HPT 加工後の CCM 合金の表面のビッカース硬さの相当ひずみ依存性

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・大学院総合理工学研究科・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
島根大学・大学院総合理工学研究科・島林 佑次

1. はじめに

ラスマルテンサイトは主に高強度鋼に現れる組織である。近年ではこの組織の高い硬度を利用し、抗張力鋼板などの複合組織鋼の硬質相などにも用いられている。一方、使用用途が増えたことでより変形や延性破壊および脆性破壊を考慮に入れる必要が出てきた。特に複合組織鋼の場合、ラスマルテンサイトと他の組織の界面やマルテンサイト内での亀裂が破壊の起点となり得るため、ラスマルテンサイトの変形や破壊挙動を理解し、それらを制御する必要が出てきた。

組織の変形や破壊を考える上での重要な因子として結晶学的な連結性や組織の形態があり、これらの組織を制御出来れば力学的性質を制御することも可能である。この視点から本共同研究ではラスマルテンサイトの組織およびその形成を解明することを目的としてラスマルテンサイトの結晶学的解析及び三次元形態解析を行っている。

平成 25 年度の共同研究では、結晶方位定量評価プログラムを使用し、結晶方位関係におよぼす炭素（以降 C）および合金元素の影響について解析を行ったのでこれについて報告する。

2. 研究経過

結晶方位関係におよぼす合金元素の影響を調べるために Fe-0.44at%C 合金とこの合金に 1.5 と 3.0at%の Mn もしくは Ni を添加した合金を試料として解析を行った。試料の熱処理は 1100℃300s のオーステナイト化後に急速噴水冷却によりラスマルテンサイトを得た。解析には昨年度開発された結晶方位定量評価プログラムを利用した。

3. 研究成果

図 1(a), (b)および(c)はそれぞれ Fe-0.44at%C, Fe-0.44at%C-3at%Mn および Fe-0.44at%C-3at%Ni 合金のラスマルテンサイトの光顕写真である。Mn を添加した Fe-0.44at%C-3at%Mn では旧オーステナイト粒径が他の試料と比べ低下しているが組織の構成は従来の報告通りであった。組織サイズも大きな違いは現れていないが、Ni の添加によりパケットの板状化と角柱状のサブブロックなどが観察された。X 線回折を用いた転位密度測定も行ったすべて $3\sim6\times10^{15}\text{m}^{-2}$ の間に収まっており、転位密度に関しても大きな違いは見られなかった。

図 2(a)と(b)はオーステナイトとマルテンサイトの結晶方位関係が最密面平行関係と最密方向平行関係（KS 結晶方位関係）からどれだけ外れているかを示す図であり、最密面平行関係および最密方向平行関係からのずれをそれぞれ θ_1 と θ_2 で示している。この図から最密面平行関係は、Mn, Ni にかかわらず、添加元素の増加と共に平行関係からずれることが分かる。一方、最密方向平行関係は添加元素にかかわらず変化しない。

図 3(a)と(b)は比較のため Fe-C 合金について解析した結果であり、それぞれ最密面平行関係と最密方向平行関係からのずれを示している。先ほどの Mn や Ni 添加による影響と異なり、C 添加により最密面平行関係は変わらず、最密方向平行関係は C 量の増加に伴い平行関係に近づくことが分かる。また、Fe-0.44at%C のみ挙動が異なっている。

これらの測定結果についてマルテンサイト変態の現象論を使い解析したが、C 添加による結晶方位関係の変化を説明できなかった。これは現象論の拘束条件として入力した晶癖面の仮定に問題があるか、変態温度近傍での格子定数を入力できなかったためと考えられる。また、以前報告した高炭素鋼ラスマルテンサイトのブロック内での結晶方位回転も影響していると考えられる。

4. ま と め

本研究からラスマルテンサイトの結晶方位関係は同じ添加元素でも侵入型固溶元素である C と置換型かつオーステナイト安定化元素である Mn および Ni では異なる事が明らかになった。

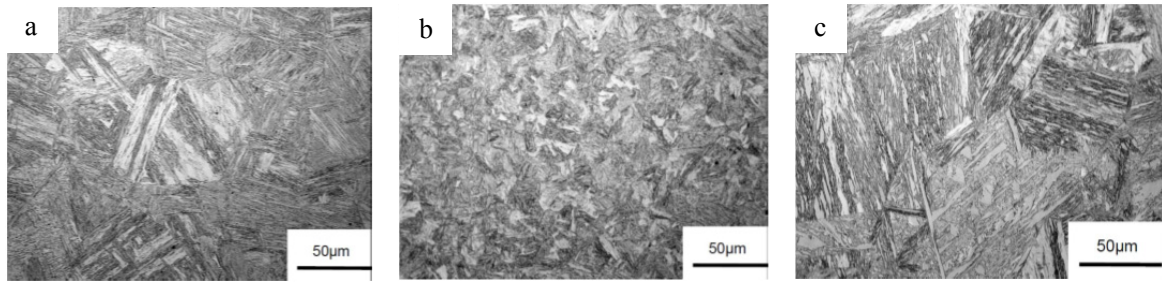


図 1 ラスマルテンサイトの光学顕微鏡像 : (a)Fe-0.44C, (b)Fe-0.44C-Mn, (c)Fe-0.44C-Ni.

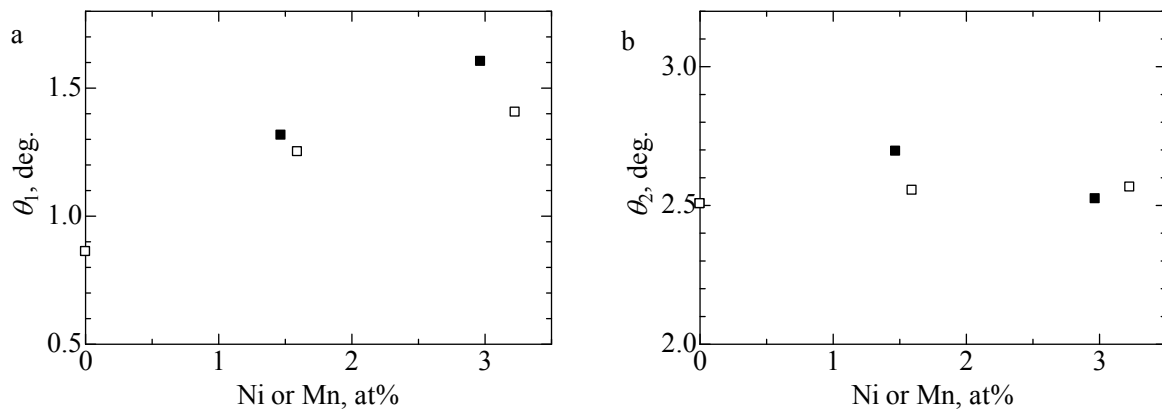


図 2 Fe-0.44C-Mn および Fe-0.44C-Mn 合金ラスマルテンサイトと母相との結晶方位関係のずれ : (a)最密面平行関係(θ_1)と(b)最密方向平行関係(θ_2). ■と□はそれぞれ Mn および Ni 添加材を示す.

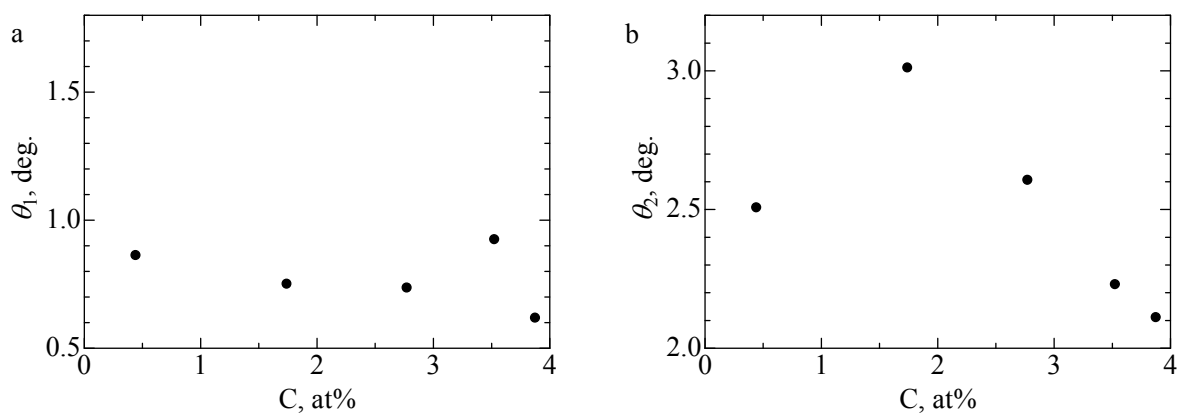


図 3 Fe-C 合金ラスマルテンサイトと母相との結晶方位関係のずれ : (a)最密面平行関係(θ_1)と(b)最密方向平行関係(θ_2).

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） 木谷俊行、関貴之、佐藤晃

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所望の材料特性が得られる。

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、これは破壊測定かつ極微小領域測定であり材料全体の本来の特性を反映していない可能性を否めない。一方、近年、非破壊かつ広領域測定可能なX線回折法により得られた回折プロファイルの新たな解析手法の開発により、弾性異方性の大きい合金・セラミックス材料のひずみ場の詳細な解析が可能となりつつある。そこで本研究では、弾性異方性の異なる種々の金属材料の圧延加工に伴うひずみ場変化解析への新手法の適用検証を行うとともに、弾性異方性の大きい実用材料である鉄鋼材料の冷間圧延プロセスへの応用を試みた。

2. 研究経過

（試料1）FCC 金属（Cu, Al, Ni）， BCC 金属（Fe, Nb, W）

東北大学金研にて圧下率 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70%の冷間圧延試料を作製した。これらの試料に対して、東京都市大学にてX線回折プロファイル測定を行い、修正 WH 法、修正 WA 法および MWP 法による転位特性、結晶子サイズの変化を解析した。（解析は圧下率 10~30%まで終了。以下継続測定解析中である。）

（試料2）鉄鋼材料（S45C 炭素鋼）

昨年度に引き続き、東北大学金研にて圧下率 10, 20, 30, 40%の S45C 炭素鋼冷間圧延試験片を作製した。これらの試料に対して、東京都市大学にて各圧下率の試験片に対してX線回折プロファイル測定、引張試験およびビッカース硬度試験を行い、転位特性と力学的性質との関係を調べた。

3. 研究成果

（試料1）

従来は解析不可能であった弾性異方性の大きい金属材料についても、圧下率増加に伴う転位密度の増加、転位種類の変化、結晶子サイズの減少等が系統的に解析できることがわかった。また、全回折プロファイルのフーリエ形状をフィッティングするMWP法解析コードの作成を行い、その適用検証により、より詳細な結晶子サイズ分布の変化も解析可能となった。

（試料2）

圧延率の増加にしたがい転位密度が $7 \times 10^{13} \text{ m}^{-2}$ から40%では $2 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ へと増加した。結晶子サイズは圧延前155 nmであったが、圧延率の増加と共に減少し、圧延率が40%では35 nmとなった。また、圧延初期段階にて転位間の相互作用が大きく増加する（ M 値の減少）ことがわかった。また、流動応力は転位密度の関係は、これまでにTEM 観察などによって示された $\tau = \tau_0 + k\mu b\sqrt{\rho}$ の関係式が適用できることがわかった。

4. ま と め

弾性異方性の異なる種々の立方晶系金属材料に圧延加工を施し、転位密度、結晶子サイズ、転位配置の変化を新 X 線回折プロファイル解析法により系統的に解析することが可能であることがわかった。合わせて、新手法の一つである MWP 法の解析コードも作成した。

X 線回折プロファイル解析を冷間圧延した S45C 炭素鋼のひずみ場解析に応用した。その結果、圧延加工に伴い、転位密度の増加等の傾向が確認できた。さらには、S45C の力学特性との関連では流動応力とは転位密度の平方根が線形関係にあることがわかった。

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負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ようになることが期待される。

研究課題名 磁歪式トルクセンサデバイスの小型化に向けた応答性の改善

研究代表者名
弘前大学・北日本新エネルギー研究所・島田 宗勝

研究分担者名
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）・イジュラル ハシフ、
弘前大学・理工学研究科（院生）・菅原 健人

1. はじめに

磁歪式トルクセンサは、高磁歪の合金リングを非磁性シャフト材と一体化した部材と磁界センサからなり、ねじり応力負荷時にリングから生じる漏れ磁束の変化を外部の磁気センサで検出することで機能が達成される。我々はこの磁歪式トルクセンサを利用した新しいデバイスの創出を目指し各種研究を進めてきた。今後の更なる展開のひとつとして、デバイスの小型化を目指すことも重要な課題である。素子（磁歪合金リング）の小型化の段において、高品位な素材、つまり小型のリング形状とした際に同径方向または周方向に組織的・磁氣的に均質であることが強く求められ、なおかつ素材の小型・薄肉化による出力低下と機械強度の確保・維持・向上も必須の検討案件である。今回、素材の均質化と同時にリングの小型化のための取り組みを同時にすすべく、急冷遠心铸造による円盤材を作製、これの基礎物性調査を行った。

2. 研究経過

遠心铸造法により、 $\text{Fe}_{29}\text{Co}_{71}$ 合金を高速回転する C1020 製鋳型に鋳込み、 $\phi 7.0 \times 35\text{mm}$ の丸棒状試料を得た。この際、鋳造雰囲気は 10^{-3}Pa 以下まで真空引き後に大気圧付近 ($8 \times 10^4 \text{Pa}$) までアルゴン置換した不活性雰囲気とし、鋳込みノズルは石英、加熱は高周波コイル誘導過熱を用いた。また、鋳型の回転数を調整することにより、鋳込み材終端部付近の試料採取位置の遠心加速度を 500G、1500G および 2500G の 3 条件とし、加えて 0G 材（通常の鋳型鋳造）の計 4 試料を準備した。採取試料の形状は $\phi 7.0 \times 1.0\text{mm}$ であって、ミリオンカッターにより切り出し、表面切断痕が消える程度に #2000 耐水研磨紙で平滑化した。次いで、X 線回折による相構造の同定、VSM による磁気測定、歪ゲージによる磁歪測定を行った。

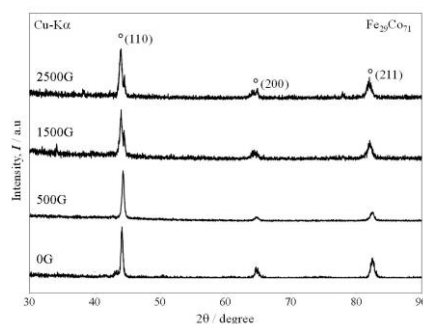


図 1 鋳造条件の異なる $\text{Fe}_{29}\text{Co}_{71}$ 合金における X 線回折プロファイル。

3. 研究成果

図 1 は作製した 4 試料の断面で得られた XRD プロファイルを示す。図にみるように全ての試料で bcc 相となるが、低遠心加速度では fcc 相に対応する弱い回折も認められる。また、遠心加速度が大きくなるに従い、結晶性が低下すること、bcc 回折ピークが低角にシフトすること、および (110) と (200) でピーク分裂が確認できる。加えて、1500G と 2500G 試料では平衡状態図から決定できないピークが認められた。表 1 には 4 試料のビッカース硬さと飽和磁化、保磁力、残留磁化、および飽和磁歪をまとめた。硬さは遠心加速度と正の相関を示しており、遠心加速度の増加に伴う急冷速度または静圧の増大による結晶粒微細化の影響であって、高遠心加速下での鋳造は機械強度の向上に寄与する。他方、遠心加速度の増加は磁気特性に顕著な影響を及ぼした。飽和磁化の低下は格子変調や未知相の生成によると考えられ、保磁力の増加は結晶粒微細化および遠心鋳造時の応力効果、残留磁化は保磁力の増大の派生結果として、飽和磁歪（磁化飽和する 5kOe での値）は結晶性の低下によると考えられるが、いずれにせよ高磁歪と軟磁性の両立観点からすれば、磁気特性の劣化に帰結する。尚、同時期に行った $\text{Fe}_{24}\text{Co}_{76}$ 合金では、上述するような飽和磁化と飽和磁歪の顕著な変化は確認されなかった。

表 1 種々の $\text{Fe}_{29}\text{Co}_{71}$ 合金における硬さと飽和磁化、保磁力、残留磁化、および飽和磁歪。

遠心加速度 ($\text{G}_{\text{No}}/\text{G}$)	硬さ (Hv)	飽和磁化 (emu/g)	保磁力 (Oe)	残留磁化 (emu/g)	飽和磁歪 ($\times 10^{-6}$)
0	296	197	51	2.3	106
500	356	181	53	3.4	76
1500	386	173	67	4.4	75
2500	441	160	75	4.9	56

図 1 は作製した 4 試料の断面で得られた XRD プロファイルを示す。図にみるように全ての試料で bcc 相となるが、低遠心加速度では fcc 相に対応する弱い回折も認められる。また、遠心加速度が大きくなるに従い、結晶性が低下すること、bcc 回折ピークが低角にシフトすること、および (110) と (200) でピーク分裂が確認できる。加えて、1500G と 2500G 試料では平衡状態図から決定できないピークが認められた。表 1 には 4 試料のビッカース硬さと飽和磁化、保磁力、残留磁化、および飽和磁歪をまとめた。硬さは遠心加速度と正の相関を示しており、遠心加速度の増加に伴う急冷速度または静圧の増大による結晶粒微細化の影響であって、高遠心加速下での鋳造は機械強度の向上に寄与する。他方、遠心加速度の増加は磁気特性に顕著な影響を及ぼした。飽和磁化の低下は格子変調や未知相の生成によると考えられ、保磁力の増加は結晶粒微細化および遠心鋳造時の応力効果、残留磁化は保磁力の増大の派生結果として、飽和磁歪（磁化飽和する 5kOe での値）は結晶性の低下によると考えられるが、いずれにせよ高磁歪と軟磁性の両立観点からすれば、磁気特性の劣化に帰結する。尚、同時期に行った $\text{Fe}_{24}\text{Co}_{76}$ 合金では、上述するような飽和磁化と飽和磁歪の顕著な変化は確認されなかった。

4. まとめ

遠心鋳造法によって均質な組織、機械強度の向上と磁化のピン止め効果を期待できる材料創製が可能となることを見出した。ただし、飽和磁化と磁歪の劇的な変化の本質については未だ解明されておらず、今後、これら素材の熱処理を含めた種々検討とその解明、併せて、デバイスに組み込んで性能評価を行い、結果を素材作製プロセスにフィードバックした取り組みを行ってゆく。

Zr-Nb 合金の水素吸収と水素脆化

研究代表者 近畿大学・理工学部・渥美寿雄
 研究分担者 近畿大学・理工学部・武村祐一朗
 近畿大学大学院・総合理工学研究科・東 邦彦
 東北大学・金属材料研究所・阿部弘亨、佐藤祐樹、松永哲也

1. はじめに

原子力発電の燃料被覆管である Zr 合金は、冷却水との反応で発生した水素を吸収することで水素脆化を引き起こす可能性がある。一方、原子力発電を行う主要国では、経済性向上のため、炉内での使用期間を延長する燃料の高燃焼度化が進められており、安全性確保の観点から、この水素吸収および水素脆化を詳しく検討しておく必要がある。

本研究は、高燃焼度用被覆管として期待されている Zr-Nb 合金について、水素化の機構、表面層での水素透過、材料中での水素拡散に対する Nb の添加効果を明らかにすることを目的とした。今後の使用が検討されている Zr-Nb 合金は通常、Nb 含有率が 2.5% 以下の非常に低い割合で、耐水素特性は実用の Zircaloy 合金より優れているとされるものの、実際に Nb がどのように働いているか等、基本的な機構が十分に解明されているとは言えない。本研究では、Nb の効果をより顕在化させるため、高 Nb 含有 Zr 合金を作製し、水素吸収特性を評価した。

2. 研究経過

Nb 含有量を 0~30 wt% の範囲となるよう秤量し、Ar プラズマアーク溶解炉を用いて Zr-Nb 合金を作製した。試料の表面状態を等しくし、材料中での水素拡散を調べるため、真空中で 773 K、10 時間の均質化処理・活性化処理を行い、その後、水素ガスに曝露した。水素吸収挙動は、定容法により行い、その際の圧力変化は、静電容量圧力トランスデューサ (Baratron 722A) により測定した。また、真空熱処理、ならびに水素吸収前後の表面化学状態、結晶構造をそれぞれ XPS、XRD により分析した。

3. 研究成果

水素吸収前の真空熱処理 (773 K、10 時間) では、アーク溶解直後の試料が $\alpha + \beta$ 混合相であるのに対し、 α 単相に変化しており、この熱処理条件で均質化が行われたことが確認できた。一方、Zr100%、ならびに 10wt% 以上の試料では、(101) 方向の配向性があまり強くないのに対し、1wt% 前後の低 Nb 含有合金では、熱処理後に (101) 方向の配向性が強くなる傾向が見られた。真空熱処理後の表面の化学状態については、 ZrO_2 がほとんど見られなくなり、この熱処理により、表面の酸化膜がほぼ消失していることが確認できた。水素吸収による材料中の水素濃度変化を 3 次元平板体系による水素拡散律速と仮定して見かけの (表面層の透過や捕獲・再捕獲効果を含む可能性があるため、真の拡散ではなく、見かけの拡散と呼ぶことにする) 水素拡散係数を評価した。Nb 含有率が低い場合、Zr100% の拡散係数とほぼ等しいものの、Nb 含有率の増加によって水素拡散係数は増加する傾向が認められる。3wt% 以上では、拡散係数は著しく増加し、20wt% 以上では、純 Nb の拡散係数に近い値となっている。表面酸化膜が存在する場合は、Zr-Nb 合金の水素透過は著しく遅いものの、材料内では、むしろ水素拡散係数が大きくなることが分かった。

4. まとめ

実用化が計画されているよりも高い Nb 含有率を持つ Zr-Nb 合金を作製し、水素吸収および水素化挙動について調べた。Zr-Nb 合金の耐水素特性は、表面の酸化膜によってもたらされるが、内部では逆に水素の易動度は大きくなることが分かった。今後、表面酸化膜および形成される水素化物について、その構造評価と水素拡散挙動について検討を行う。

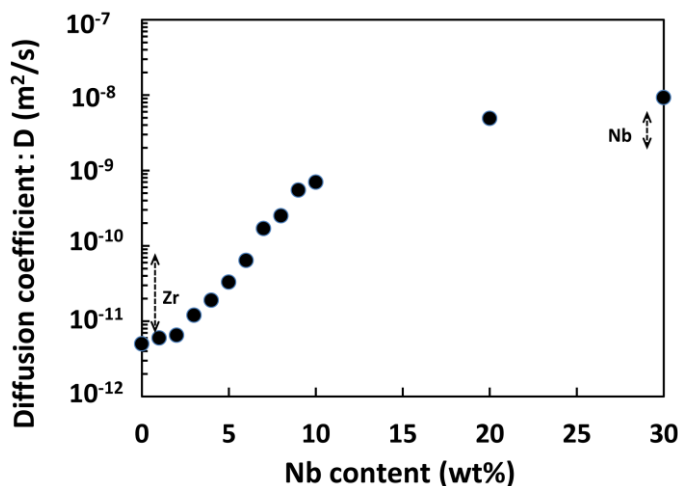


Fig. 1 Zr - Nb 合金試料の水素拡散係数 (真空熱処理温度 : 773 K、真空保持時間 : 10 時間、水素化温度 : 573 K、初期水素圧 : 0.2 MPa)

研 究 課 題 名

Cu-Ni 合金中の Fe 及び Co 磁性微粒子の形成機構と物性評価

研究代表者名

竹田真帆人

研究分担者名

李東海、金俊燮、水口将輝、高梨弘毅

1. はじめに

ナノグラニューラー磁性体は、次世代磁気記録技術を支える材料で、応用面でも基礎研究面でも重要な研究対象である。このため、世界各国でナノグラニューラー磁性体に関わる研究が精力的になされている。時効析出現象を用いると、比較的容易に非磁性金属母相中にナノスケールの磁性微粒子を形成することができる。この手法を用いると熱処理や組成条件を変えることにより粒子サイズや分布の違う組織を系統的に得られる。組織と物性の対応関係を調べるためには好適な方法である。本研究では種々の電子顕微鏡手法と物性測定を組み合わせ、研究が手薄であった組織 - 物性の関係を明らかにすることを目的とした。

2. 研究経過

筆者の研究室では、通常の TEM 観察の他、ローレンツ顕微鏡、高分解能電顕法を用いてナノグラニューラー磁性体の組織や組成、磁化変化を調べている。筆者等は、これまで銅母相中に Co、Fe、FeCo、FeNi₃、CoNi₃ 等の磁性微粒子を分散させた合金試料を作製してこれらの合金における磁性粒子形成過程における組織と磁気特性の調査を行い、時効析出の条件で磁性粒子が大きく異なる形状を取ること、また組織の違いが磁気抵抗に大きな違いをもたらしていることを明らかにした。同じ磁性元素でも Co と Fe の微粒子では組織形態や磁化変化が異なる事を指摘した。

3. 研究成果

現在は、Cu-Ni-Fe や Cu-Ni-Co 合金を主たる研究対象として用いているが、これらの組織形成には通常の時効析出に見られない特殊な形態が発生することが確認されている。今年度の研究では、従来の電子顕微鏡手法に加えて光電子顕微鏡法 (PEEM) 法やスピン偏極 SEM による磁化配列の探索、熱磁気天秤法の適用を試みた。組織やこれらの結果と磁気特性の比較を行うことで、微粒子がどのように相互作用しながら組織が自己発展するか解明することを目指した。TEM 観察結果を蓄積することにより、Cu-Ni-Co と Cu-Ni-Fe 合金で、それぞれ 700℃、600℃付近の臨界温度を境界にして組織が大きく変わる事が分かった。単結晶性試料を用いて行った光電子顕微鏡法によって規則的に配列した磁性微粒子は 60nm 以下の大きさでは個々の粒子が単磁区構造で、互いに反平行の磁化の繰り返しで並び、60nm 以上では多磁区構造となって粒子内部で 180° 磁壁を形成していることが明らかになった。熱アシスト記録技術から分かるように、ナノ磁性体に対してもキュリー温度は重要な物性である。このため、今年度、ナノグラニューラー磁性体研究に熱磁気天秤法を応用した。熱磁気天秤法の原理は古くから存在するが、これまでの装置はバルク磁性体に適用されているもののナノグラニューラー磁性体研究に用いた研究はほとんどない。結果的に本研究で用いた熱磁気天秤法からは、ナノ磁性体のキュリー温度が再現性を持って得られており、特に興味深いのは Cu-Ni-Co 合金のキュリー温度が 700℃近いという結果である。また熱磁気曲線にキュリー点直下で磁化が単調に減少する時効条件と一旦磁化が上昇するホブキンソンピークが見られる析出条件が有った。単結晶では、この上昇が特に大きく、磁性微粒子が磁氣的相互作用していることは間違いない。今後、昇降温速度や外部磁場依存性に関する系統的な結果を蓄積して緩和特性について検討を進める予定で有る。東北大金研で実施している VSM 測定は、短時間で多数の条件の磁化曲線が得られるので今後も継続し、上記の実験で得られた実験データの有機的に統合する基本データとして活用する予定である。

4. ま と め

本研究の主要課題はナノグラニューラー磁性体の組織と磁気特性の関係を調べる事である。2013 年度の共同利用では、代表者の研究室で試料作製と TEM 観察、熱磁気天秤法を、受け入れ研究室において VSM 測定を行った。来年度は、更に TEM や PEEM 観察、熱磁気天秤法、SQUID 測定の結果が集積する予定である。これにより、未解明なまま残されていたナノ磁性体の組織と磁気特性の関係を解明したい。

非晶質金属合金の熱的挙動および局所構造変化に関する研究

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・石井康嗣、石山大志、岩瀬彰宏
東北大学金属材料研究所・今野豊彦、横山嘉彦

1. はじめに

新しい機能性が期待されるアモルファス金属は、長周期の構造を有しておらず相図には現れない準安定状態ではあるが比較的安定にその状態を保持することが可能である。そのため熱的エネルギー付与によって構造緩和や結晶化を起こす事が知られている。我々は陽電子消滅法を主にガラスの特徴である空隙（自由体積）の変化を観察することで、特定の合金系での構造緩和挙動に関する知見を得てきた。一方で、ガラスの特性をはじめ、それらの緩和過程も合金組成にも依存する事などがわかってきている。そこで本研究申請では種々の組成の構造緩和過程における自由体積の変化を、陽電子消滅法を主に用いて自由体積の緩和とマクロな挙動であるエンタルピー緩和との比較によりバルクアモルファス合金の熱的緩和および結晶化過程の組成依存性等について調べることを目的に研究を進めている。

2. 研究経過

これまで、我々は最も安定な過冷却領域を広い範囲で有している Zr 基のバルクアモルファス合金である Zr-Cu-Al 3 元素のなかでも共晶組成である Zr50-Cu40Al10 を基準として Zr 組成の多い亜共晶組成での緩和について検討してきた。その結果、亜共晶組成試料の同時計数陽電子消滅ドップラー（CDB）測定結果から評価した緩和前の自由体積周囲は合金組成比より Zr 原子の存在比率が高く、緩和によるこの比率に大きな変化はなく、緩和過程において自由体積周囲の原子の大きな再配置は亜共晶でも起こらないことがわかった。また EXAFS 測定から得られた動径構造関数から、共晶、亜共晶いずれの合金系においても構造緩和による大きな変化は観測されなかったことなどから熱的構造緩和過程においては Zr 濃度の偏った自由体積周囲は原子の移動や再配列などの変化は起こりにくいことなどを示してきた。今年度は近年 Zr 濃度が共晶組成よりも少ない過共晶組成領域で、機械的特性が亜共晶組成とは異なる挙動が起こる事などが報告されており、その要因として我々は単範囲で生成している微小クラスターなどの構造に違いがあるのではないかと考えている。そこで、これまでの研究をさらに過共晶領域まで広げ、自由体積を含めた局所構造の解析とその熱的挙動についての知見を明らかにする事を目的として研究を進めた。今年度は、Zr 組成の少ない過共晶領域においてバルク状態で作成可能な組成範囲を試行錯誤しながら細かく組成を変化させた試料を作成し、それらの試料の密度や自由体積についての評価を行った。

試料は、傾角鑄造法によって $Zr_xCu_{90-x}Al_{10}$ の ($x=45, 46, 47, 48, 49, 50$) 組成のバルク状態の試料を作成した。試料サイズは亜共晶とは異なりナノ結晶化を起こし易いことから、直径 6mm 長さ 6cm のサイズでの鑄込みを行った。これらの試料を従来と同様に陽電子消滅および X 線構造解析測定等にそれぞれ適した形状に切り出し実験に供した。また、各試料のガラス転移点及び結晶化温度の測定を行い、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、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) によって行った。

3. 研究成果

図 1 に各組成でのバルク体密度測定結果を示す。図中の Zr 組成 50~65 はこれまでに報告済みの結果である。図からわかる通り、亜共晶領域から過共晶領域まで領域に関係なく Zr 濃度と密度はほぼ線形的な関係にあることがわかる。一方、局所的な空隙の大きさ（厳密には空隙周囲の電子密度分布）に対応する陽電子寿命と Zr 組成の関係については、図 2 に示される通りほとんど組成依存性はみられない。このことはすでに報告済みの亜共晶領域での結果と同じ傾向であり、一見組成によって陽電子で検出している空隙（自由体積）は組成に関係なく一定に思われる。しかし、亜共晶では陽電子寿命が一定であるにもかかわらず、検出している領域の電子密度の分布には Zr 組成に依存した一定の変化が確認されたことから、空隙サイズは Zr 組成が増加するにつれて大きくなるが空隙周囲に存在

する Zr 原子の割合が増加することによって陽電子との消滅比率が相対的に一定になっている事がわかっていて、そこで過共晶領域での電子密度分布を陽電子消滅ドップラー拡がり測定による比率曲線で比較すると、図 3 に示す通り各組成の電子分布にほとんど変化が見られなかった。この比率曲線からフィッティングで求めた空隙周囲の Zr 組成比率を図 4 に示す。この図から明らかに過共晶領域では Zr 組成依存性はなく、亜共晶領域での組成依存性とは異なる傾向にあり、過共晶領域では本質的に空隙の大きさも一定であることがわかった。しかしながら、マクロな状態として図 1 に示された通り、密度は全組成に対してほぼ一定の変化を示す事から、過共晶領域では自由体積となる空隙以外に Zr 組成に依存した密度に反映する局所構造の存在を示唆するものと考えられる。実際に、バルクアモルファス合金では短範囲規則構造を有する微小クラスターとそれ以外の原子で構成されるより液体的な領域が考えられており、過共晶領域では後者の領域が緩和や強度などに与える影響が大きくなることが考えられる。そのため、現在これらの過共晶の合金の緩和過程や様々な特性の熱的挙動について亜共晶との違いに着目して実験を継続している。

4. ま と め

以上、本年度は過共晶組成のバルクアモルファス合金を作成し、それらの局所構造の違いを特に自由体積に着目した組成依存性について調べた。その結果、亜共晶組成と過共晶組成では Zr の濃度変化に対して大きく異なり、過共晶では空隙周囲の局所構造に大きな組成依存性がないことがわかった。そのため、各組成での密度などに対応する状態は自由体積以外の領域の変化が反映されることなどが示された。

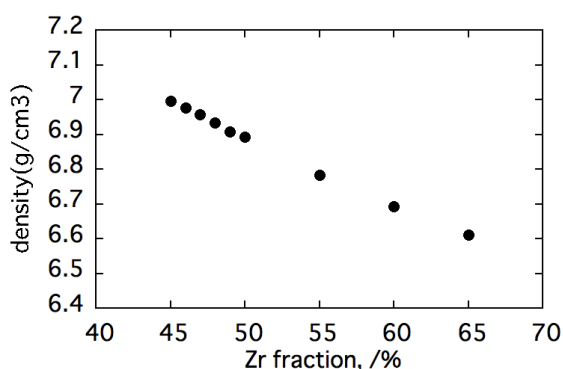


図 1 ZrCuAl アモルファス合金における Zr 組成と密度の相関

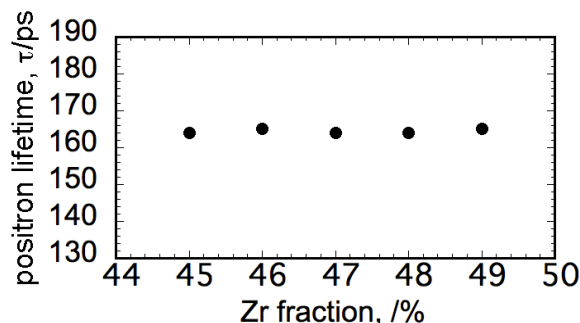


図 2 ZrCuAl アモルファス合金の各 Zr 組成における陽電子寿命

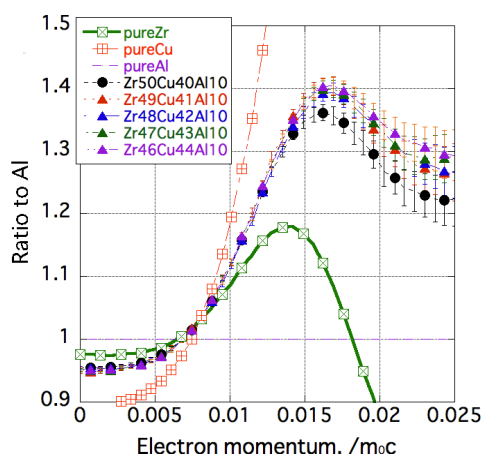


図 3 過共晶合金の陽電子消滅ドップラー拡がりスペクトル (Al の電子密度分布を基準として比率曲線)

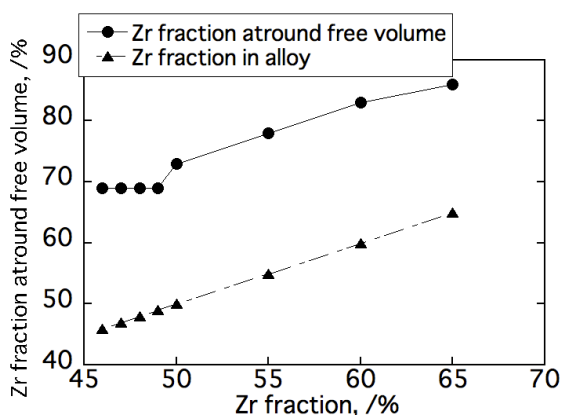


図 4 陽電子消滅ドップラー拡がりスペクトルから求めた各組成での空隙周囲の Zr 元素の存在比率

鋼の動的相変態に伴う微視組織形成機構の解明

研究代表者名

京都大学大学院工学研究科 辻 伸泰

研究分担者名

京都大学大学院工学研究科 朴 魯謹

京都大学大学院工学研究科 趙 立佳

京都大学大学院工学研究科 柴田暁伸

1. Introduction

It is well known that reduction of grain size is the most efficient way to improve the strength with enhancing toughness. Dynamic ferrite transformation, which is the ferritic transformation occurring during deformation of austenite, has been studied as one of the methods to obtain finer ferrite grains [1]. Although it has been studied to elucidate mechanisms of dynamic ferrite transformation in the last decade, there is still uncertainty about microstructural evolution in dynamic ferrite transformation. In the present work, we investigate the microstructure evolution in dynamic ferrite transformation from coarse austenite grains in a 6Ni-0.1C steel, and discuss grain refinement mechanism in dynamic ferrite transformation.

2. Experimental

Cylindrical specimens (8 mm in diameter and 12 mm in height) were austenitized at 1200 °C for 180 s to obtain coarse austenite grain size of 400 μm . The specimen was cooled to a deformation temperature of 600 °C, held for 60 s at 600 °C, and then compressive deformation was applied to various strains ($\epsilon = 0.03, 0.07, 0.29, 0.52, 0.96$ and 1.31) at a strain rate of 10^{-2} s^{-1} using a thermo-mechanical simulator. After completion of the scheduled deformation, the deformed specimens were immediately water-quenched. Microstructures of the deformed specimens were observed by optical microscopy, SEM-EBSD and TEM.

3. Results and Discussion

Crystallographic orientation map of the specimen deformed to a strain of 0.29 is shown in Fig.1. The microstructure consists of dynamically transformed ferrite together with martensite, which was transformed from retained austenite during water-quenching. The dynamically transformed ferrite is composed of Widmanstätten-like grains and polygonal ones. The Widmanstätten-like ferrite grains with similar orientation grew into particular direction (from lower right to upper left). The dynamically transformed ferrite grains were plastically deformed by subsequent compression deformation, resulting in a formation of large fraction of low angle boundaries (LAB, $2^\circ \leq \theta < 15^\circ$) inside. With increasing strain, fraction of transformed ferrite was increased and dynamic transformation was finally completed. Grain size of dynamically transformed ferrite in the specimen deformed to a strain of 1.31 decreased to approximately 3 μm . The change of misorientation angle distributions at different strains is shown in Fig. 2. It was found that the increase in the fraction of high angle boundaries (HAB, $\theta \geq 15^\circ$) was attributed to the subsequent deformation on dynamically transformed ferrite.

4. Summary

It was clarified that not only dynamic ferrite transformation but also subsequent deformation (and possibly recrystallization) of dynamically transformed ferrite play a important role for grain refinement through thermomechanical processing including dynamic transformation at high temperature.

References

- [1] N. Park, A. Shibata, D. Terada, N. Tsuji: Acta Materialia, 61 (2013), 163.
[2] J. Mackenzie, M.J. Thomson: Biometrika, 44 (1957), 205.

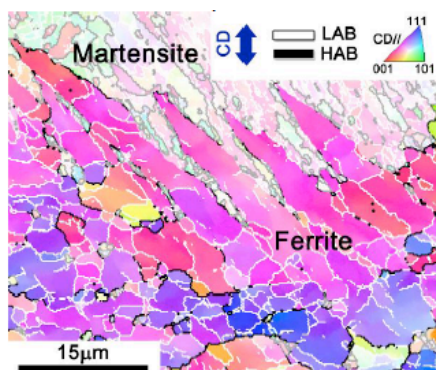


Fig.1 EBSD map showing crystallographic orientation parallel to compression direction (CD) of the specimen deformed to a strain of 0.29.

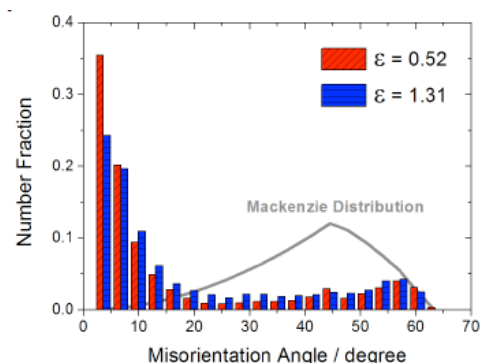


Fig.2 Misorientation angle distribution of grain boundaries in the specimens deformed to strains of 0.52 and 1.31. Random distribution of misorientation, which is known as Mackenzie distribution [2], is plotted together.

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・大学院工学研究科・吉 見 享 祐

東北大学・金属材料研究所・後 藤 孝、且 井 宏 和

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の創製を目指して、アーク溶解法によって合金を作製し、その材料特性を調査することとした。

2. 研究経過

本年度は、Mo 固溶体 (Mo_{ss}) と Mo_5SiB_2 (T_2) 2 相合金に適量の TiC を添加し (図 1)、アーク溶解法にて 8 種類の合金を熔製した。得られた溶解材は、 1800°C 、24 時間、アルゴン雰囲気中で熱処理を行った。溶解材、熱処理材の構成相は X 線回折法にて同定すると共に、マイクロ組織を走査型ならびに透過型電子顕微鏡 (SEM、TEM) で観察した。熱処理材に対しては、アルキメデス法によって、室温の密度を測定した。さらに 1400°C 、 $2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 、真空中にて圧縮試験を行い、その高温強度を調査した。

3. 研究成果

本研究で得られた TiC 添加 Mo-Si-B 合金は、以後、Mosibitic 合金と呼ぶことにする。図 2 に、本研究で得られた熱処理後の Mosibitic 合金の密度を、ニッケル基単結晶超合金や耐熱モリブデン合金と比較した。本研究で得られた Mosibitic 合金の密度は、 $8.7 \sim 9.01 \text{ g/cm}^3$ であり、ニッケル基単結晶超合金と同等であった。また、耐熱モリブデン合金と比べて、圧倒的に軽量化が図られていた。図 3 に、Mosibitic 合金のマイクロ組織の例として、 $\text{B}_1 \sim \text{B}_4$ 合金の反射電子像を示す。Mosibitic 合金の構成相は、 Mo_{ss} 、 T_2 の他に、 $(\text{Mo,Ti})\text{C}$ 、 $(\text{Mo,Ti})_2\text{C}$ の 4 相であった。図 4 に、 $\text{A}_1 \sim \text{A}_4$ 、 $\text{B}_1 \sim \text{B}_4$ の 1400°C で得られた応力-ひずみ曲線を示す。また比較のために、耐熱モリブデン合金である MHC で得られた応力-ひずみ曲線も併記する。 A_4 、 B_4 合金は、最大圧縮応力を示した後に著しい応力低下を示した。これは、変形中に大量にマイクロクラックが導入されたためである。その他の合金は、最大圧縮応力を示した後、わずかに応力低下を示したものの、緩やかに定常的な変形モードへと遷移していった。そのときの最大圧縮応力は、 A_3 ならびに B_3 合金で 800 MPa となり、極めて高い高温強度を示すことがわかった。

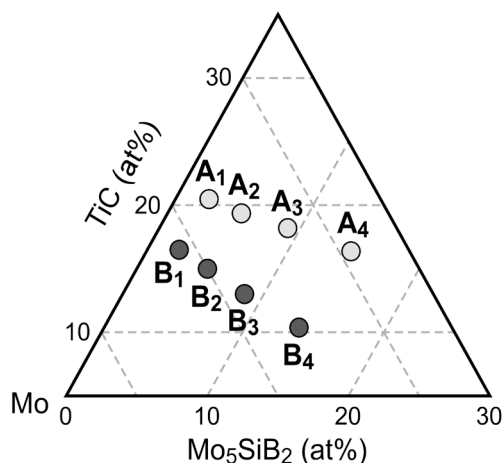


図 1 本研究で調査された TiC 添加された Mo-Si-B 合金の組成¹⁾。

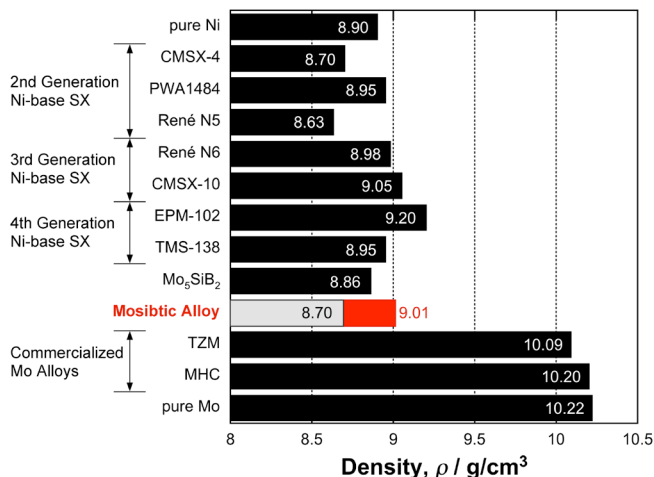


図 2 Mosibitic 合金とニッケル基単結晶超合金、耐熱モリブデン合金の密度の比較¹⁾。

4. ま と め

TiC を添加した Mo-S-B 合金 (通称 Mosibitic 合金) は、溶解鋳造法で作製可能な上に、軽量で極めて優れた高温強度を発揮することがわかった。今後、Mosibitic 合金の室温破壊靱性や耐酸化性などを調査していく必要がある。

参考文献

- 1) Shimpei Miyamoto, Kyosuke Yoshimi, Seong-Ho Ha, Takahiro Kaneko, Junya Nakamura, Tetsuya Sato, Kouichi Maruyama, Rong Tu, and Takashi Goto: Metall. Mater. Trans. A, **45A** (2014) 1112 – 1123.

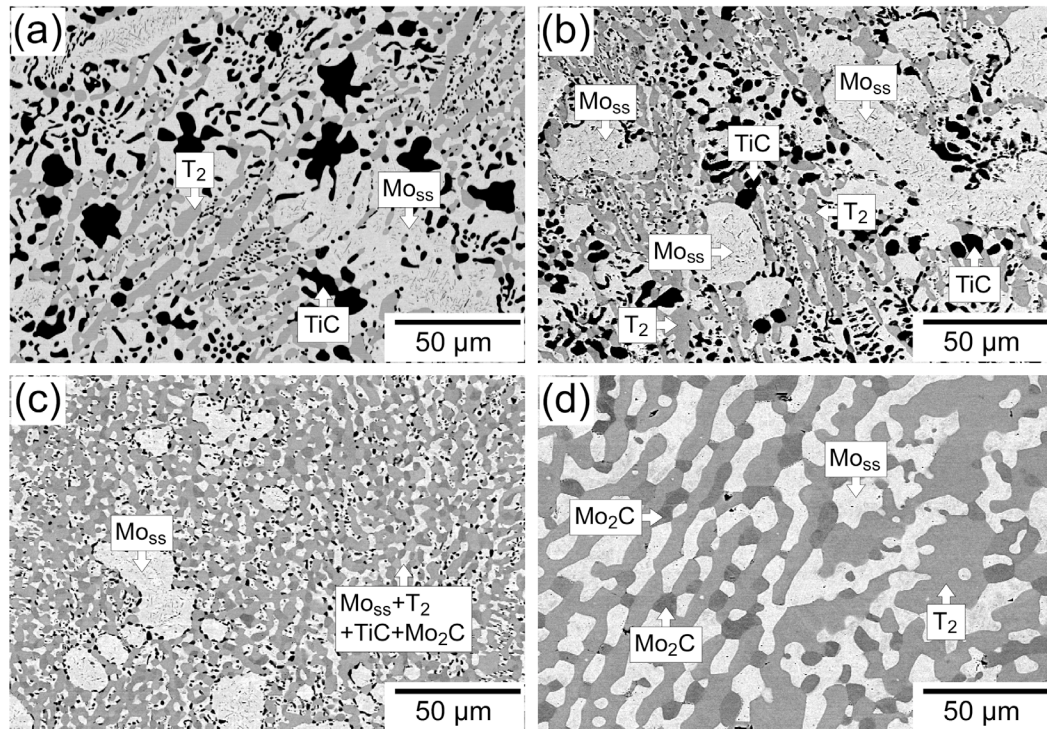


図3 熱処理後の B₁～B₄ 合金のミクロ組織¹⁾. (a) B₁ 合金. (b) B₂ 合金. (c) B₃ 合金. (d) B₄ 合金.

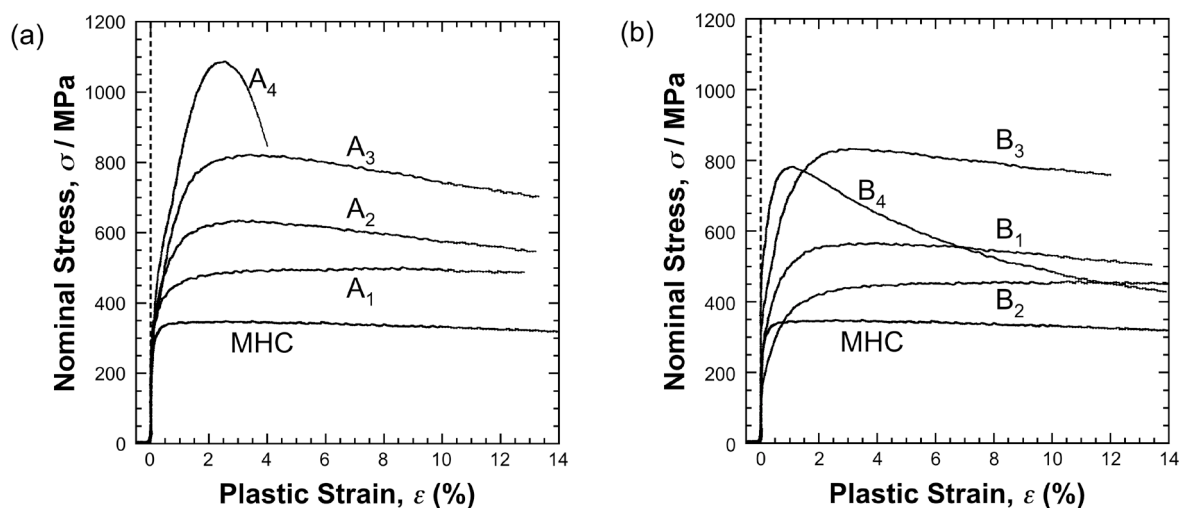


図4 1400°C、初期ひずみ速度 $2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ で得られた応力-ひずみ曲線. (a) A₁～A₄ 合金. (b) B₁～B₄ 合金.