βチタン合金の結晶粒微細化および集合組織制御による特性改善

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

準安定βチタン合金は、β相の相安定性により、低弾性、超弾性、形状記憶といった様々な機能を 発現する。硬組織の代替え用インプラント材料としては、ストレスシールディングによる骨吸収の懸 念から、できるだけ人骨のヤング率に近い低弾性合金が求められる。βチタン合金のヤング率は結晶 方位に依存し、<001>方位が最も低ヤング率を示すとされている。従って準安定βチタン合金の集合 組織制御はインプラント材料としての準安定βTi合金の特性と直接関連している。

これまで、準安定 $\beta$ Ti-Cr-Sn-Zr 合金の板材のヤング率を評価してきたが、本年度は、脊椎矯正用 ロッドへの応用を考慮して準安定 $\beta$ Ti-Cr-Sn-Zr 合金の棒材を作製し、集合組織と機械的性質の関連 について調査することとした。

2. 研究経過

これまで板材で低ヤング率を示した Ti-2Cr 系および Ti-3.5Cr 系合金を取り上げ、棒材の作製を試 みると共にその特性を評価した。アーク溶解法にて所望の組成のインゴットを作製し、溝ロール圧延 で直径約 8mmの棒材とした後、酸化膜を除去し、950℃2 時間の溶体化熱処理後焼き入れを行った。 その後、旋削と研磨によって直径 5.5mm 長さ 150mm の脊椎矯正用ロッドとした。また、脊椎固定用ス クリューも焼き入れ後の棒状試料から旋削により作製した。いずれも、外観は市販のもの同様の仕上 がりを示した。

作製した棒材の集合組織評価を行うと共に、ヤング率、強度、超弾性特性などの機械的性質を評価した。

3. 研究成果

いずれの合金系も引っ張り試験において、応力誘起マルテンサイト変態に由来する二段降伏現象を 示した。強度レベルと、一段目および二段目の降伏間のひずみ量に合金系による大きな違いはあるが、 いずれも、50GPa 以下の低ヤング率と超弾性特性を示した。これらの特性に加工法による大きな違い はなかったが、合金系にかかわらず棒材の強度レベルが板材よりも一貫して高かった。集合組織は、 板材および棒材とも圧延方向に<001>方位の強い集積が見られ、低ヤング率に優位な方位であった。 しかし、棒材の半径方向は優先方位が長手方向を中心に回転するような方位分布を示し、このことが、 板材よりも棒材の強度が高くなった要因と思われる。

本年度得られた成果は、日本金属学会での講演大会で報告するとともに、1件の国際会議でも報告した。

1. Y. Murayama and A. Chiba: Super-Elastic Behavior of Ti-Cr-Sn-Zr Alloys; International Conference on Martensitic Transformations 2014 (ICOMAT2014), Bilbao, Spain, 6-11, July. 2014. 2. 西片陽介, 関矢健宏, 内山剛, 矢川翔平, 村山洋之介: 低弾性Ti-Cr-Sn-Zr合金による脊椎矯正 用ロッドの作製と特性評価; 平成26年度日本金属学会・日本鉄鋼協会 北陸信越支部共催 連合 講演会 大会論文集, 2014.12.6

4. まとめ

Ti-Cr-Sn-Zr 合金は、Cr と Sn の添加量により、大幅に Ti と Zr 組成比の異なる組成で極めてヤング率が 低く、超弾性特性を示す合金系がいくつか存在する。これら、Zr 添加量の大きく異なる二つの合金系で脊 椎矯正用ロッドのための棒材を作製し特性を評価した。合金系にかかわらず、低ヤング率、超弾性特性を 示した。また、圧延方向の優先方位が<001>方位となる集合組織を示した。

# 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、小林一基、岩瀬彰宏 東北大学金属材料研究所・今野豊彦

1. はじめに

一般にアモルファス金属は、金属でありながら長周期の構造を有しておらず比較的安定にその状態を 保持することが知られている。そのため熱的エネルギー付与などによって構造緩和や結晶化を起こす。ま た、非晶質状態を凍結して作製するため急冷速度も異なり、合金の大きさによっては内部に残された残留 応力がリボン状の合金とバルクサイズのものでは大きく異なるはずである。しかし、そのような残留応力 に関連した議論はあまり行われていない。我々は陽電子消滅法を主に用いて局所的な原子および電子状態 として空隙(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。特に、それらの緩和過程が合金組成に大きく依存する事などがわかってきており、緩和や合金の特性 に対する合金組成比の影響についての局所的な歪みや応力の観点からの知見を得ることが重要である。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 局所的な自由体積の緩和の傾向とマクロな挙動であるエンタルピー緩和を比較することにより、合金特性 の組成依存性について検討することを目的としている。

#### 2. 研究経過

これまでの研究で、過冷却領域を広い範囲で有している Zr 基のバルク非晶質合金である Zr-Cu-Al 3 元 系の共晶組成である Zr50-Cu40A110 を基準として Zr 組成比の多い亜共晶組成領域での緩和について検討 し、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を示した。また EXAFS 測定から得られ た動径構造関数から、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。さらに前年度は、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の報告を参考に、その要因として単範 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、過共晶領域での自由体積 を含めた局所構造の解析を行った結果、亜共晶組成と過共晶組成での自由体積に関連する局所構造の組成 依存性は違いがあり、亜共晶組成で見られる空隙サイズや局所構造原子配置の組成依存性は過共晶組成で は観察されなかった。そこで、今年度は各 Zr 組成に対する緩和挙動の違いについての評価などを行った。

試料は、傾角鋳造法によって作製された ZrxCu<sub>90-x</sub>Al<sub>10</sub>(x=45~60)組成のバルク状態の試料を用いた。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事から、直径 6mm 長さ 6cm のサイズでの鋳込みを 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。緩 和挙動については Tg-50K での緩和熱処理を行った後、示差走査熱量測定 (DSC) により評価した。

#### 3. 研究成果

図1、2にZr組成比50と60での緩和熱処理による吸熱量の違いを示す。このように組成比の違い により緩和による吸熱量が異なり、Zr組成が多い方が緩和の効果が少ない事がわかる。そこで表1に 各組成における緩和熱処理におけるエンタルピー変化量の測定結果を示す。この表からも共晶組成で あるZr50の合金で最も緩和のエンタルピーが大きく変化しており、Zr組成が増加するとその変化量 は小さくなりほぼ飽和しているような傾向を示す事がわかった。この傾向は、陽電子消滅寿命で観測 される緩和による空隙の変化量の組成依存性と非常に良く対応している。空隙の緩和については、陽 電子で観測される局所的な空隙の緩和消滅に対して密度変化で観測されるマクロな緩和量が一致し ていなかった。すねわち空隙の緩和については、陽電子で観測される局所的な空隙の緩和については、 度変化で観測されるマクロな緩和は傾向については一致していたが、密度変化には空隙の変化が見られな くなった Zr 過剰組成領域でも一定量の体積変化が観測されていた。今回の DSC 測定結果でも、Zr 過剰組 成でのエンタルピー緩和の変化がほぼ見られなくなっておいた。これらのことから、自由体積となる空 隙以外に Zr 組成に依存した密度に著しく寄与する領域が存在することをより強く示すものと考えら れる。すなわち、自由体積周囲では短範囲規則構造を有する微小クラスターが存在し、それ以外の領 域では規則配置を持たない液体的な領域になっており、それぞれの領域で緩和が生じるがエンタルピ ー緩和に関しては、主に規則構造を有する領域の変化に対応しているのではないかと考えられる。

4. まとめ

本年度はバルク非晶質合金の内部構造に対して、局所構造のドメインの違いを自由体積に関連する領域 とそれ以外領域とに分類される変化を有していることを、熱量変化の組成依存性などから検討した。その 結果、エンタルピー変化に寄与する内部構造を有する領域での緩和は、主に自由体積に関連した領域にお いて起こることが示唆された。





表1 各組成非晶質合金の DSC 測定により得られた物性値

	Tg(K)	Tx(K)	∆Tg(K)	H(J/g)	ΔH(J/g)
Zr50Cu40Al10 ascast	693	787	94	38.341	
Zr50Cu40Al10 anneal	694	789	95	26.487	-11.854
Zr60Cu30Al10 ascast	657	745	88	19.477	
Zr60Cu30Al10 anneal	657	746	89	17.623	-1.854
Zr65Cu25Al10 ascast	645	736	91	5.921	
Zr65Cu25Al10	649	737	88	4.252	-1.669

ラスマルテンサイトに含まれる小角粒界の性格 Grain boundary nature of low angle boundaries in lath martensite

> 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・戦略的研究推進センター・Pham Hoang Anh 島根大学・大学院総合理工学研究科・島林 佑次

#### <u>1. はじめに</u>

ラスマルテンサイト(以降ラスM)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。これらの機械的性質のうち強 度は過飽和に固溶している固溶炭素や高密度の転位が要因とされているが、靱性は微細かつ複雑な内部組 織に起因すると言われている。そのため機械的性質を完全に制御するためには、ラスM内の組織を理解し、 それらを制御する必要がある。

ラスM内部の中で内部に大角粒界を含まない最も大きい組織単位はブロックと呼ばれる板状の組織であ り、この組織が靱性などに影響を与えている。極低および低炭素鋼ラスMには板状のブロックが存在し、 その内部にサブブロックという小角粒界で構成された組織が含まれている。一般的にブロックは固溶炭素 量の増加により急激に微細化する。この際サブブロックはあまり微細化されず、サブブロックはブロック とほぼ同じサイズとなり互いに区別がつかなくなる。この様にブロックとサブブロックとの関係は炭素量 に依存している。また、ブロック形成時にサブブロックを伴う事が指摘されており、ブロック形成を考え る為にはその形態を理解する必要がある。そのためにはこれらの形態を形作る境界について解析する必要 があるが、その定量的な評価は少なく、特に界面の定量評価はほとんど行われていない。

申請者らは今までの共同研究によりラスMの結晶学的解析及び三次元形態解析を行っており、組織に含まれる界面の知見はある。しかし、個々のデータを持っているだけで統計的な解析を行っていなかった。 平成26年度の共同研究では低炭素ラスMの完全な三次元データを構築し、極低炭素から高炭素鋼までのラスMに内包される小角粒界の解析を行った。

### 2. 研究経過

使用した試料は Fe-0.18C-2.04Mn(mass%)合金を使用した。この合金に対して 1473K, 600s 保持後に水冷 により焼入れ処理を施した後、ソルトバスで 973K, 3.6ks の焼もどし処理を施した。さらにソルトバスで 1103K, 120s のオーステナイト化後に水中に焼き入れて全面ラスM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。解析に は以前共同研究により開発された結晶方位定量評価プログラムを利用した。また、以前に測定した Fe-0.0049C-3.14Mn, Fe-0.49C-2.04Mn, Fe-0.78C 合金に対しても精度を上げた解析を行い本研究に使用した。

#### 3. 研究成果

図 1(a)は Fe-0.18C-2.04Mn 合金のブロックを示している。ブロック内の色はそれぞれサブブロックの関係にある 2 種類のバリアントを示している。この試料に含まれるブロックは以前報告した Fe-0.0049C-3.14Mn 合金ラスMに含まれるブロックと比べ凹凸が多く、ブロック内の微細ブロックの存在が確認される。このブロックに含まれるサブブロック境界の局所的な平均曲率(H)とガウス曲率(K)の分布を示した図(H-K プロット)を図 1(b)に示す。この図は局所的な凹凸を示すものであり、原点に近いほど板状成分を持ち、原点から離れるにしたがって凹凸がきつくなる事を示している。つまりこのサブブロック境界は凹凸に富むことが分かる。この傾向は Fe-0.0049C-3.14Mn 合金ラスMと同様であり、高炭素鋼ラスMであっても変わらない。一方、他の大角ブロック境界で H-K プロットによる解析を行った結果、Fe-0.0049C-3.14Mn 合金では板状の成分をもつブロック境界で構成されていたのに対し、他の試料の全てのブロック境界で図 1(b)のような凹凸を持つ界面が多く存在している事が分かった。この傾向および頻度は 0.18mass%C以上の炭素量を含むラスMでほぼ同一であり、ブロックの形態は、低炭素から高炭素鋼まで炭素量に依存せず一様に凹凸成分を多く含む形態を持つことが明らかになった。

図2はFe-C-Mn合金ラスMの三次元像から求めたバリアント隣接頻度である。この中でV1-V4(サブブ ロック境界の組み合わせ)とV1-V8の組み合わせがラスマルテンサイトに含まれる最も結晶方位差のにく いバリアントの組み合わせである。図を見ると炭素量の増加により小角の方位差を持つ境界が減少してい くことが分かる。Fe-0.18C-2.04Mnの低炭素鋼ラスMではサブブロック境界の組み合わせが多く、ブロッ ク内にサブブロックが存在していることを示しているが、図1では低炭素鋼ラスMではブロックは板状か ら離れていることを示している。極低炭素ラスMではブロックが厚み方向に成長していると言う観察結果 を踏まえると、V1-V4 の組み合わせによりブロックが板状になるのではなく、厚み方向にサブブロックを 含むブロックが障害無く成長する事が出来る場合に板状になると考えることが出来る。これはまだ仮定で あり、厚み方向への成長で板状成分が増える理由は検討中である。考察のためには他の高合金極低炭素鋼 ラスなどの板状ブロックを持つラスMを観察する必要がある。

## 4. まとめ

本研究からラスMに含まれる小角のブロック境界の形態は炭素量に依存しないが、大角粒界は炭素の添加により凹凸の成分が増加する事が明らかになった。また、ブロックの形態は、0.2mass%以上の炭素を含む場合、隣接バリアントの頻度が変わっても形態は大きく変わらない事が明らかになった。



研究課題名 Zr-Nb 合金の水素吸収と水素脆化

研究代表者名 近畿大学・理工学部・渥美寿雄

研究分担者名

# 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

原子力発電を行う主要国では、経済性向上のため、核燃料の高燃焼度化が進められているが、燃料被覆 管である Zr 合金は、冷却水との反応で水素を発生し、これを吸収することで水素脆化を引き起こす可能性 がある。本研究は、改良型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。使用が検討さ れている Zr-Nb 合金の Nb 含有率は通常、2.5%以下の低い割合で、水素吸収・水素脆化に及ぼす Nb の働 きなど、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、実用で想定されるより高い Nb 含有率で Zr-Nb 合金を作製し、水素吸収特性を評価した。

## 2. 研究経過

0~30 wt%の Nb 含有率となるよう秤量した Zr, Nb 原材料を Ar プラズマアーク溶解炉で溶解し、その後、 真空中で 773 K、10 時間の均質化処理を施したものを試料とした。この試料を 1)大気中で 1 日間保存、2) 大気中で 1 週間保存、3)大気圧酸素プラズマで処理、の 3 条件で表面に酸化膜を形成させた。水素吸収実 験は定容法により行い、その際の圧力変化を静電容量圧力トランスデューサ(Baratron 722A)により測 定した。実験前後の表面化学状態、結晶構造は、それぞれ XPS、XRD で分析した。

#### 3. 研究成果

Nb 含有率を変化させた Zr-Nb 合金試料に対する水素吸収量を Fig. 1 に示す。Nb 含有率が 10 wt%以下 では、水素吸収量は直線的に減少し、その後は一定ないし若干増加する傾向が認められる。低い Nb 含有 率において Nb は Zr 中に分散して偏析するが、この Nb は水素化物を形成せず、母体である Zr に優先的 に結合するものと考えられる。これに対して、含有率が 10 wt%を超えた場合には、Nb にも水素が結合す ることを示唆している。次に、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(表面層の透過や捕獲・再捕獲効果を含む)見かけの水素拡散係数を評価した(Fig. 2)。Nb の含有率が増加すると合金内部での水素の拡散は速くなる傾向にあることがわかる。一方、表面に酸化膜 が存在すると、水素吸収が開始される時間が今回の実験条件で最大 5 時間程度遅延するが、見かけの水素 拡散係数も 1/3 程度に減少する(プラズマ処理試料の場合(酸化膜厚 200~300 nm))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、酸化膜は水素拡散 障壁として働くだけでなく、水素化開始後も水素の易動度を下げる働きを持つことが確かめられた。





鋼の温間・熱間巨大ひずみ加工に伴う微細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•柴田暁伸

#### 1. はじめに

動的フェライト変態は、オーステナイトの変形中にフェライト変態が生じる現象である. この現象を通じて粒径 1µm 以下の超微細粒フェライト組織を得ることが可能であるため、動的フェライト変態に関して近年数多くの研究がなされている. これまで我々は、オーステナイト温度域を低温まで拡大させたモデル合金である 6Ni-0.1C 鋼(平衡変態温度: Ae<sub>3</sub>=728 ℃)を用いて、動的フェライト変態の発現条件や組織形成過程を調べてきた [1-3]. 本研究では、普通鋼と同様に変態温度が比較的高い 2Mn-0.1C 鋼 (Ae<sub>3</sub>=806℃)を用い、高温度域で生じる動的フェライト変態挙動の詳細を調べることを目的として実験を行った.

## 2. 実験方法

試料には 2Mn-0.1C (mass%) 鋼を用いた. Thermocalc に より計算した Ae<sub>3</sub> 温度は 806 ℃であった. 真空中で 1150 ℃,12 hr の均一化熱処理を行った後,氷食塩水焼入 れによりマルテンサイト単相組織を得た. そこから切り 出した 8mm  $\phi$  × 12mm の円柱状試験片をアルゴン雰囲気 中で 1000 ℃, 300 s のオーステイト化処理後,種々の加 工温度 (700 ℃ ~ 1000 ℃) まで 30 K s<sup>-1</sup>で冷却し,加工 温度で 10 s 保持した後,ひずみ速度 10<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>および 10<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> で 60 %の単軸圧縮加工を施した. 圧縮試験後,試験片を 直ちに室温まで水冷した. 圧縮試験後の試料の組織は光 学顕微鏡および SEM により観察した.

#### 3. 研究成果

**Figure**1に,700 °C~1000 °Cの種々の温度でひずみ速 度 10<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>にて圧縮試験を行い得られた真応力-真ひずみ 曲線を示す.1000 ℃における応力--ひずみ曲線は、初期 の加工硬化の後に軟化する典型的な動的再結晶型の曲線 となっている.加工温度の低下に伴って、軟化が生じ始 めるひずみ量が大きくなっていくが,700 ℃では750 ℃ よりも小さなひずみ量で軟化が起こっている. これはオ ーステナイトよりも変形応力の低いフェライト相の生成 によるものと考えられ、動的フェライト変態が生じてい ることを示唆している. Figure 2 は、810 ℃での 60%加工 後に水冷した試験片の SEM 像である.加工温度が Ae<sub>3</sub>温 度 (806℃) よりも高温であるにもかかわらず, 少量では あるがフェライト相が生成している (Figure 2中のF). 以 前の 6Ni-0.1C 鋼を用いた研究では、加工条件によっては Ae3 温度以上でも動的フェライト変態が発現し得ること が見出されており [1], 変態温度が比較的高い 2Mn-0.1C 鋼においても動的フェライト変態が Ae, 温度以上で発現 する可能性が示唆された.







Fig.2 A SEM image of the specimen deformed to a strain of 0.92 (60% compression) at 810  $^{\circ}$ C and a strain rate of 10<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>. F and M indicate ferrite and martensite, respectively.

#### 参考文献

[1] N. Park, A. Shibata, D. Terada, N. Tsuji : Acta Mater., 61 (2013) 163-173.

[2] N. Park, S. Khamsuk, A. Shibata, N. Tsuji : Scripta Mater., 68 (2013) 538-541.

磁歪式トルクセンサデバイス用 FeCo 合金リング材の 応力下における磁歪と漏れ磁束の挙動調査

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・大学院理工学研究科・山本 貴久,木村 奈津子,イジュラル ハシフ

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合金シャフトと一体化した部材と磁束センサから 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束センサで検出することにより機 能が達成される。我々はこれまで、この磁歪式トルクセンサを利用した新しいデバイスとして、移動体向 けの操舵・転舵系システム、"ステア・バイ・ワイヤ"システムの構築を目指した各種研究を進め、試作機 を作るに至っている。また、昨年までに、デバイス小型化の検証を行い、磁気トルクを発生する FeCo 磁歪 リング材の寸法を Φ12mmから Φ6mmまで低減しても漏れ磁束(出力信号)はデバイスの要求スペックを 満たすことを確認した。小型化はトルク(ねじり応力)の伝達において、試料内の負荷応力の均一化とい う正の作用が生じるものの、これを加味しても、発生可能な漏れ磁束は有限であって、デバイスの小型化 はこの漏れ磁束をどのようにして効率的に引き出すかが重要である。そのため、リングをシャフトにはめ 込んだ際のたが応力により、リング周方向に磁束を整列させた状態とし、ビラリー効果で漏れ磁束を発生 させる手法を用いるが、リングの薄肉化はリングが受けるたが応力の増大を引き起こし、ビラリー効果が 抑制される可能性が生じる。よって本申請では、応力負荷下でのリング材の磁歪挙動の調査を行った。

#### 2. 研究経過

FeCo系磁歪合金である Permendur(東北特殊鋼、K-MP11)をワイヤーカットで 12mm 角に切り出し、こ れを真空中 850℃で 3h 熱処理した。熱処理条件は予め DSC と XRD、ならびに磁化測定より決定した条件 で、磁歪や軟磁気特性の両方が良好な値を示す。得られた試料は XRD で相同定、VSM で飽和磁化と保磁 力をそれぞれ測定した。磁歪は特注の非磁性応力付与治具を用いて試料に圧縮応力をかけながら測定した。 このとき歪ゲージは抗磁性の無誘導ゲージを用い、試料を取り付けた治具ごと VSM の電磁石磁極間に設置 し、磁界を低速スイープさせながら動ひずみアンプでデータ取得した。応力の付与は治具の熱膨張を利用 している。なお、試料に印加される応力は、FeCo 合金のヤング率を 200GPa と仮定し、歪量から算出した。

## 3. 研究成果

図1は Permendur 角材における圧縮応力下の磁歪-印加磁界曲線を示す。ここから、無応力下での飽和 磁歪量は、過去の文献値における多結晶合金の値と同程度であること、ならびに圧縮応力の付与により、 測定上観測される磁歪量が増大することがみて取れる。また、その飽和磁歪量は圧縮応力と正の相関を示 しており、ここでは詳細を示さないが、70MPa 程度で飽和を呈する。磁歪の増大現象は、磁歪測定方向に 圧縮応力を付与することによる磁気モーメントの再配列の結果として生じるもので、FeCoV 合金が正の磁 歪を有することを考えれば、圧縮応力によって磁気弾性エネルギーを介して磁気モーメントを圧縮軸と垂 直方向に整列させた結果と言える。同時に、ねじり応

カ(トルク)を利用した漏れ磁束の発生にあたり、リ ング締結のためのたが応力はリング材の性能を充分に 引き出すためには、70MPa が一つの指標となることが 分かった。

#### 4. まとめ

本研究では、逆磁歪式トルクセンサのデバイス化に 向けた各種検討の一つとして、応力下における磁歪リ ング材の磁歪挙動を調査した。一例として示す FeCoV 合金の場合、漏れ磁束検知センサの対角方向への圧縮 応力付与で検出感度を増大できることが確認できた。 同時に、磁歪リング材のシャフト材への締結応力(た が応力)で、目的を達成できること、70MPa 級の応力 までは設計自由度があることを理解した。



【研究部】

# 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

横浜国立大学・大学院工学研究院・竹田真帆人

研究分担者名

横浜国立大学・大学院工学府・李東海、金俊燮 東大物性研究所・極限コヒーレント光科学研究センター・谷口敏之 東北大学・金属材料研究所・水口将輝、高梨弘毅

1. はじめに

ナノグラニュラー磁性体は、次世代磁気記録の基本材料として興味を持たれている。その製法や物性は 重要な研究課題になっており、関連分野の研究において多くの研究が継続されている。現在、ナノ磁性体 の製造法として種々の手法が利用されているが、時効析出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連続的に組織発展させることができる。熱処理や組成条件を変えることによっ て粒子サイズや分布の違う組織を広範囲に実現することもできる。このため組織と物性の対応関係を調べ る目的には好適な研究材料である。本研究では種々の電子顕微鏡学的手法と物性測定を組み合わせて、組 織・物性の関係を詳細に調査することを研究目的とした。

2. 研究経過

これまでに Cu-Ni-Fe 合金における磁性粒子形成について組織と磁気特性の面から実験を行い、焼鈍温 度等の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。この合金について、更に熱磁気天秤法測定により系統的にキュ リー点の推移を調べているところである。また Cu-Ni-Co 合金についても実験を実施し、Co 成分比率で析 出粒子形状や分布が大きく変化することを実験的に明らかにしている。

3. 研究成果

本研究で用いる合金系は Cu-Ni-Fe 合金及び Cu-Ni-Co 合金で、それぞれの合金で強磁性元素である溶質 元素の比率を変えた複数の試料について実験を行った。通常の析出現象では、溶質元素比率を変化させて も析出量は増えるが形状や配列に大きな変化が見られない。しかし磁性元素を含むこれら2種の合金では 析出粒子の形状や配列に大きな変化が見られた。本研究では単結晶性試料作製により表面結晶方位を適正 に設定した試料を得る方法が確立され、光電子顕微鏡(PEEM)観察を適用できることになった。実際に Cu-25at%Ni-5at%Fe 試料に、この手法を応用して析出粒子の磁区観察を行ったところ、析出初期段階の 60nm 程度の粒径では粒子は<100>方向に一次元配列し、個々に単磁区構造を持つこと、また磁化方向は 配列方向に垂直な<010>あるいは<001>で、隣接する粒子間では反平行になっていることが明らかにな った。 析出段階が更に進行して析出粒子サイズが 100nm 程度まで増大すると粒子内部に磁壁が入り、 個々 の粒子は 180° あるいは 90° 磁壁を持つ多磁区構造となった。パーマロイを仮定した LLG 計算を行った が、粒子サイズが小さい場合は単磁区構造、更に大きくなった場合はボルテックスが安定になった。LLG 計算においても磁化分布は粒子サイズや粒子間隔に敏感との結果が得られた。析出粒子の組織観察、磁化 方向の直接観察に平行して、SQUID-MPMS により、M-H 測定、DC と AC モードの M-T 測定を行った。 M-H 測定によれば、高温焼き入れから短時間焼鈍した試料で保磁力が最大になり、焼鈍時間を伸ばすと、 析出粒子自体は成長するが保磁力が低下すると言う測定結果が得られた。AC モードによる M-T 測定では、 短時間焼鈍のm″変化にダブルピークが観察され、複数相の出現を示唆する結果が得られた。m′-m″ による Cole-Cole 図を描くと、焼鈍時間によって曲線形状の大きな変化が見られた。その詳細究明が今後 の課題である。上記の観察・測定に加えて、本研究では簡易熱磁気天秤装置を試作して上記の研究試料の キュリー点測定を試みた。この手法は従来の強磁性体元素 Fe、Co、Ni のキュリー温度を良く再現し、かつ 析出量としては Cu-Ni-Fe についても Cu-Ni-Co についても極めて微量のナノ析出粒子のキュリー温度変化 を感度良く検出することが可能であった。Cu-Ni-Coでは、Ni-Co平衡状態図の合金組成から読み取ったキ ュリー温度より Cu-Ni-Co 合金の方が高いキュリー温度を示した。以上の測定の他、PPMS による磁気抵抗 測定を始めたが紙面の関係で詳細は割愛する。

4. まとめ

本研究では、上記の課題に対して組織と物性の関連性を系統的に調べ、それらの相互関係を解明することを試みた。PEEM 観察による磁化の直接観察では、この合金系において世界最高水準の解像度を持つ像を得た。研究試料は組成や組織を容易に変えられるのでナノグラニュラー磁性体の組織と磁気特性の関係を調べる事に極めて有用である。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。これによりナノ磁性体の組織と磁気特性の詳細関係を解明したい。

準安定 β 型チタン合金の機械的性質に対するひずみ速度の影響 Influence of strain rates on the mechanical properties of metastable β-type titanium alloy

# 研究代表者名 香川大学·工学部·田中康弘

1. はじめに

準安定  $\beta$  型チタン合金では  $\alpha$ "マルテンサイトや  $\omega$  相の生成要因が機械的性質と関連する。我々は  $10^{-3} \sim 10^{3}$  /s の幅広いひずみ速度範囲で室温引張試験を行うことができる。一般に高ひずみ速度での塑性加工は、 熱活性化過程と対比して強度向上・延性低下が説明される。しかし、 $\alpha$ "マルテンサイトや  $\omega$  相の生成、変形 双晶の発生など、様々な要因が複雑に影響する  $\beta$  型チタン合金に対して、機械的性質に対するひずみ速度 の影響は十分には理解されていない。そこで本研究では Ti-Nb 合金に対して、低速及び高速引張試験を行 い、歪み速度の影響を検討することを目的とした。

2. 研究経過

浮揚溶解炉を用いて Ti-22 mol%Nb 合金を作製した。小型高真空炉を用いて 1150 ℃ で 86.4 ks 均質化処 理を行い炉冷した。室温で圧下率 85 %の圧延後、Ar 雰囲気下 800 ℃ で 0.6 ks または 3.6 ks の再結晶熱処 理を行い、氷水中に落下急冷した。検力ブロック式高速材料試験機(TS-2000, 鷺宮製作所)を用いて、歪み 速度 10<sup>-3</sup>~10<sup>3</sup> /s で引張試験を行った。破断試験片の均一伸び部からX線回折、SEM-EBSD 観察用試験片を 切り出し、構造および組織解析を行った。

#### 3. 研究成果

0.6, 3.6 ks の再結晶熱処理後、平均粒径 16, 25 μm の bcc 組織となった。3.6 ks 熱処理材の公称応力-公称 塑性歪み曲線を Fig. 1 に示す。歪み速度の増加に伴い降伏強さと引張強さは増加し、延性は低下した。高 ひずみ速度での塑性変形は、見方を変えると歪み速度一定で低温の場合の熱活性化頻度の低下と対応して 考えることができ、低温での高強度、低延性と同様の傾向を示す。さらに高ひずみ速度で局部伸びの著し い減少が見られた。Fig. 2 に示すX線回折では、加工誘起 α"マルテンサイトの生成が確認された。Fig. 3 に EBSD より得られた Band Contrast 像を示す。マルテンサイト変態に伴う変態双晶が一面に生成しているが、 そのサイズは大きく異なり、低速でより微細な組織となっている。

4.まとめ



高ひずみ速度で局部伸びの低下と変態双晶組織の粗大化が観察された。TEM 観察を今後実施する。









金属水素化物の超高分解能軟 X 線発光分光

研究代表者名 筑波大学·数理物質系·関場大一郎

研究分担者名 筑波大学·数理物質科学研究科·栗田圭輔

### 1. はじめに

水素は最も軽い元素であり、その軽元素性ゆえに固体の内部では核である陽子が波動関数として広がっ ていると考えられている。これは核を点電荷とみなすボルン・オッペンハイマー近似が適用できないこと を暗に示しているが、実際に核が波動関数になることの電子状態への影響を定量的に調べた例はほとんど ない。特に実験的に直接電子状態の形で影響を抽出した例はなかった。本研究では Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> という Mg<sup>2+</sup> のカチオンと FeH64の錯イオンからなる金属水素化物の一種に着目し[1]、その電子状態を観察することで 水素の核の波動関数が固体の電子状態に与える影響を調べることを目的とする。結晶構造を図1に図示し た。水素は自身が持つ唯一の電子を他の原子との結合に使ってしまい、水素に直接帰属される電子は固体 内に存在しない。そのためフェルミ面近傍ならびに内殻においても光電子分光のような手法では水素の影 響を調べることは原理的にできない。そのため水素の結合相手である金属の電子状態を元素選択的に調べ ることで、水素の影響を効率的に抽出することとした。特に、Mg2FeH6は FeH64という錯イオンが電子状 態の観点から比較的孤立しており、結晶学的なアプローチとクラスター的なアプローチの両方が可能であ る。また 6 個という多数のヒドリドが Fe の周囲に対称的に配位し伝統的な結晶場のアプローチも可能で あり電子状態の研究の舞台としては有利な点が多い。元素選択的な電子状態観察の手法として、本研究で は Fe2p の内殻励起にともなう軟 X 線吸収分光法 (XAS: X-ray absorption spectroscopy) と軟 X 線発光分 光(XES: X-ray emission spectroscopy)を用いた。Mg2FeH6はフェルミ面にギャップを持つため、後者 の場合は共鳴 X 線非弾性散乱 (RIXS: Resonant inelastic X-ray scattering) もしくは軟 X 線ラマン散乱 として dd 励起や振動励起などの観察も可能となる。本研究では Mg2FeH6 とその重水素化物である Mg2FeD6の実験結果を比較することで核の波動関数の影響を見出すことを期待した。

#### 2. 研究経過

Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>および Mg<sub>2</sub>FeD<sub>6</sub>の良質な粉末試料を東北大学金属材料研究所の折茂研究室が作製した。大気中の酸素や水との反応を完全に排除した環境でミリングおよびアニーリングを行うことで酸化物等の不純物を除くことに成功した。実験はSPring-8のBL07LSU(東京大学アウトステーション)の超高分解能発光分光装置で行った[2]。試料のペレット作製および真空槽への搬送もグローブボックスを用いるなどして試料の酸化を注意深く回避した。試料温度は80 Kから室温まで4点変えて測定した。Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>のXASおよびXESはクラスターモデルによる半経験的な計算でフィッティングを行い、両方のスペクトル形状をよく再現するパラメータを得ることができた。しかし各ピーク等の帰属までは終了していない。以下に代表的な研究成果を示す。

#### 3. 研究成果

図2に Mg2FeH6で得られた(a) XAS スペクトルと707.2 eV の入射光で励起した際の(b) XES スペクトルを示す。この発光 スペクトルは XAS スペクトルのなかで、"shoulder 1"と示さ れた状態に共鳴励起した際の発光と考えられる。発光スペク トルでは707.2 eV の部分に弾性散乱の鋭いピーク、704.6 eV 付近に dd 励起に相当する電子ラマン散乱のピークが見られ る。2 つのピークの間の幅広いピークは電荷移動などをともな った電子状態とみられるが、詳細はまだ明らかになっていな い。FeH6<sup>4</sup>という錯イオンの電子状態をもっともよく反映す るのは電子ラマン散乱のスペクトルである。本研究の趣旨で ある水素の核の波動関数の影響を調べるために Mg2FeH6 と Mg2FeD6 で電子ラマン散乱のスペクトルを比較してみた。そ の結果、同じ 80 K のスペクトルでは D 体の方が 100 meV 以 上ラマンシフトが大きいことが分かった。H と D の核のゼロ



点振動を考慮した簡単なモデルで D 体の方が見かけ上ラマン シフトが大きくなることを定性的に説明できるが、100 meV というのは明らかに大きすぎる。自然な解釈としては H より もDの方がゼロ点振動の振幅が小さいことに起因する格子定 数の違いが挙げられる。いわゆるケミカル・プレッシャーと 呼ばれる効果である。実際、X 線回折 (XRD: X-ray diffraction) により D 体の方が 0.2%ほど格子定数が小さいこ とが分かった。錯イオンでも同様に Fe-D の結合長が Fe-H の それよりも小さいとすると、D 体の方が Fe 電子の感じる結 晶場が強くなり、dd ギャップが大きくなる。熱膨張係数を考 慮すると、室温のD体と80KのH体でちょうど格子定数が 同程度になる。それらの温度におけるスペクトルを比較して も依然として D体の方が 30 meV程度電子ラマンシフトが大 きいことが分かった。これはゼロ点振動の差や非断熱効果を 反映したものかもしれないが、この温度領域の熱膨張係数が 不明なこと、格子定数が本当に一致しているかを直接確認し ていないことから不確定要素が大きい。現在のところ電子ラ マンシフトの実験結果はモデル計算とは矛盾しないものの、 定量的な議論をするには格子定数と温度に関する補足データ が不足している。今後の課題と言える。



一方、弾性散乱近傍に興味深い微細構造を観察することが

できた。図3に709.2 eVの入射光のもとで得られた発光スペクトルのうち、弾性散乱近傍の様子を示す。 上がH体、下がD体のスペクトルである。ガウス関数を用いたフィッティングにより、H体ではラマンシ フトとして226 meV、485 meV、D体では162 meVと382 meVが観察された。Mg2FeH6ではラマン分 光、赤外分光、中性子散乱で過去に振動スペクトルが詳しく調べられており[3]、H体で見られた226 meV のラマンシフトはラマン分光および中性子散乱で示された1873 cm<sup>-1</sup> (232.2 meV)のFe-H対称伸縮モー

ドに極めて近い。また、D体で見られたラマンシフトの値 162 meV と の比は 226 / 162 = 1.39(5)となり、 $\sqrt{2}$ に極めて近い。これは H と D の核の質量比がちょうど 2 倍であることで自然に説明できる。よって 我々はこのスペクトル構造が振動ラマンであること、H 体、D 体それ ぞれで振動の第 2 励起状態まで観察できているものと帰属した。一般 に Fe2p の内殻寿命は 500 アト秒程度とされ、その寿命の短さから内 殻励起分光では振動励起は見えないと考えられてきた。実際、古典的 な描像で H や D の振動周期を考えると 500 アト秒というのは 1 周期の 10 分の 1 程度の時間であり、励起された電子が核の振動と十分に結合 するには短すぎる。今回の結果はそのような古典的な描像は RIXS の ような内殻電子分光に直接適用できないことを示唆している。また、 第 2 励起状態まで観察されたことにより、この系では電子とフォノン の結合が極めて強いことが理論から示唆される。いずれにしても水素 が非常に軽く、非常に堅いフォノン・モードを持つことが今回の観察



に繋がった。金属水素化物の電子状態やそのフォノンとの結合様態を調べるうえで軟 X 線ラマン散乱が有効であることが示された。

4. まとめ

 $Mg_2FeH_6$ および  $Mg_2FeD_6$ について、XAS および RIXS の観察を行った結果、電子ラマンシフトおよび 振動ラマンシフトを観察することができた。電子ラマンシフトにおいては D 体の方が H 体よりも数 10 meV 大きな値を示し、定性的な解釈とは矛盾しないが、ケミカル・プレッシャーの影響を排除できず、定 量的な議論には至っていない。同位体効果から Fe-H 対称伸縮モードの振動ラマンを観察できたと考えて いる。Fe2p の内殻寿命を考慮すると極めて珍しい実験結果であり、さらなる検証が期待される。

 J. -J. Didisheim, P. Zolliker, K. Yvon, P. Fischer, J. Schffer, M. Gubelmann, A. F. Williams, Inorg. Chem., 23, 1953 (1984).

[2] Y. Harada, M. Kobayashi, H. Niwa, Y. Senba, H. Ohashi, T. Tokushima, Y. Horikawa, S. Shin, M. Oshima, Rev. Sci. Instrum, 83, 013116 (2012).

[3] S. F. Parker, K. P. J. Williams, M. Bortz, K. Yvon, Inorg. Chem., 36, 5218 (1997).

# 研究課題名 Mosibtic 合金の耐酸化性の改善と超高温特性の向上

# 研究代表者名 東北大学·大学院工学研究科·吉 見 享 祐

# 研究分担者名 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 ルギー消費とそれに伴う多大な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。これまで著者らは、 このような要求を満足しうる新しい超高温材料として、Mo-Si-B 合金に TiC を添加した通称 Mosibtic 合金 (第1世代)を開発し、様々な材料特性を調査してきた。Mosibtic 合金(第1世代)は、耐熱温度 1350 ℃ 以上の優れた高温クリープ強度に加えて 15 MPa(m)<sup>1/2</sup>を超える室温破壊靭性を有し、新規超高温材料開発 に向けて重要な設計指針を示した。しかし残念ながら、Si 含有量が少ないため十分な耐酸化性が得られず、 超高温材料として依然開発の余地を残すものであった。そこで本研究では、第1世代 Mosibtic 合金の優れ た機械的性質を維持しつつ、Si 濃度を高め良好な耐酸化性を有する次世代の Mosibtic 合金の開発研究を行 うことを目的とする。

## 2. 研究経過

本年度は、MoにSi(17 at.%)とTi(25 at.%)、さらにTiC(10 at.%)を添加し、第1世代 Mosibite 合金に比べて 10 at.%以上Si 濃度を高めた合金を、アーク溶解法にて熔製した。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、ミク ロ組織を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した。また、SEMに付帯のエネルギー分散型X線分光器(EDX) で、構成相の組成の半定量分析を行った。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。また、室温にてビッカース硬度を測定した。さらに 1400°C、2×10<sup>-4</sup> s<sup>-1</sup>、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

熔製された合金の as-cast ミクロ組織、ならびに 1800 °C、24 時間熱処理した後の熱処理ミクロ組織を図 1 に示す。as-cast ミクロ組織では、初晶と思われるデンドライト状の TiC 相、第二相と思われる伸張した Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 相、さらに Mo 固溶体 (Mo<sub>ss</sub>) と Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> による微細な共晶が観察された。Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> の融点はおよそ 2130 °C<sup>1)</sup> との報告があることから、Mo<sub>ss</sub>/Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 共晶反応温度はそれ以下であることが想定される。また、Mo-Ti-Si 三元系状態図 <sup>2)</sup>において、Mo<sub>ss</sub>-Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 二相共存域、ならびに Mo<sub>ss</sub>-Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>-Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 三相共存域が示されているが、 本合金中には Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 相は観察されなかった。また、Mo<sub>ss</sub>-Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>-TiC 三相共晶と思われる領域もところどこ ろ観察された。1800 °C、24 時間の熱処理によって Mo<sub>ss</sub>-Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 二相共晶、ならびに Mo<sub>ss</sub>-Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>-TiC 三相共晶 領域は粗大化した。また、初晶 TiC 相中には、大量の微細な Mo<sub>ss</sub>析出物が観察された。

熱処理後の合金の密度は 6.85 g/cm<sup>3</sup>であり、Mosibite 合金(第1世代)に比べて1 g/cm<sup>3</sup>ほどの大幅な密度の低減が見られた。室温のビッカース硬度はおよそ 1030 Hv であり、Mosibite 合金(第1世代)と同等であることが確認された。そこで、1400°C、 $2\times10^4$  s<sup>-1</sup>、真空中にて圧縮試験を行い、高温強度を調査した。得られた応力–ひずみ曲線を図2に示す。本研究で調査された合金の応力–ひずみ曲線は、降伏直後にピーク応力を示し、その後ひずみの増加と共に徐々に変形応力の低下を示した。これは、Mosibite 合金(第1世代)と同様である。ピーク応力の値はおよそ 600 MPa であり、同条件で得られた Mosibite 合金と比べて200 MPa 以上低い値であった。変形ミクロ組織の観察の結果、Mo<sub>ss</sub>/Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>共晶領域で顕著な組織変化が見られたことから、Mo<sub>ss</sub>/Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>共晶相の強度を反映した結果であることが示唆された。

# 4. まとめ

本研究によって、高 Si 濃度で低密度の新たな Mo 基超高温材料の開発指針が示された。今後、酸化特性の調査や、高温強度の改善などを進めていく必要がある。

# 参考文献

- 1) H.L. Lukas and G. Petzow: Z. Metallkd., 87 (1996), 2 13.
- 2) Anatoliy Bondar, Hans Leo Lukas: SpringerMaterials, edited by G. Effenberg, S. Ilyenko, Springer-Verlag GmbH, Heidelberg, 11A4 (2006), 398 400.

