

金材技研

1970

科学技術庁

NO. 8

ニュース

金属材料技術研究所

カルコゲン・クロマイト 強磁性半導体の研究

近年、見出されたカルコゲン・クロマイトと呼ばれる化合物群は、すでに良く知られているフェリ磁性を示すフェライトと同じスピネル型の結晶構造をもっているが、強磁性で、しかも半導体的性質を示すために、物性面からも応用面からも大きな関心もたれている。実際に強磁性化合物としての興味も、酸素を含むフェライトの磁性に対する基本的な理解は終りを告げ、酸素より重い陰イオンのカルコゲン（硫黄、セレンおよびテルル）を含むものに移りつつある。これらの物質の中に、このカルコゲン・クロマイトの一群と、希土類カルコゲン化合物の一群とがあり、いずれも強磁性半導体で、世界的に活発に研究が行なわれている。

わが国においても、科学技術庁の提唱により、昭和44年度に国立研究機関を中心として、「カルコゲン・クロマイトに関する総合研究」の題目で研究グループが結成され、本研究所では電気磁気材料研究部金属間化合物研究室がこのグループに参加している。

カルコゲン・クロマイトは、一般に $M\text{Cr}_2\text{X}_4$ の化学式（ここで M は Cd, Hg などの 2 価金属元素, X はカルコゲン元素）で表わされ、スピネル構造の B 格子にある 2 個の Cr イオンが強磁性的に結合している。したがって磁化の強さはフェライトにくらべ、数倍の大きさを持ち、応用面でフェライトを凌ぐことも考えられる。また適当な不純物元素の添加などにより、伝導型を n 型あるい

は p 型に任意に変えることができ、易動度もすべての磁性体の中で最も大きく、さらに適当な化学的処理により磁気異方性を小さくすることもでき、狭いマイクロ波吸収幅をもつようにすることもできるから、応用面でも新しい分野を開くことが期待される。

当研究グループでは、(1)カルコゲン・クロマイト高純度良質単結晶の作成、(2)カルコゲン・クロマイト周辺の新強磁性化合物、(3)カルコゲン・クロマイトおよびその周辺物質の物性および電子素子への可能性、に関する研究を、一体となり、系統的に推進している。本研究所としては、特に重要な高純度良質のカルコゲン・クロマイト単結晶の作成、およびその化学量論的組成からのずれと物性との関係に重点をおき、応用面を開発する指針を得ることを目的として研究を行なっている。

昭和44年度として、すでに横型 3 ゾーン気相成長炉、および気相法によるカルコゲン・クロマイト単結晶作成の基礎資料となる各温度の蒸気相における分子種と分圧を求めるための光学的蒸気圧測定装置を設置し、研究を進めている。現在まで CdCr_2S_4 の粉末冶金法による合成多結晶、および最新の結晶作成法：気体-液体輸送法により、まだ不十分ながら CdCr_2S_4 の金属光沢のある黒色八面体単結晶（稜の長さ約 2 mm）を得ており、それらの電気的性質、磁性などの測定も始めている。

粒子分散強化型合金

非常に微細な硬い粒子が、天空の星のように、一様に金属の中にもばらまかれると強くなるということは、今世紀の始めにおけるデュラルミンの発見を契機として、次第に明らかになってきたことである。それから半世紀ほどたつて、アルミニウムに微細なアルミナを均一に分散させると強さが大となる。とくに高温においてすぐれていることが発見された。

この材料は微粒子が、安定な酸化物であることに特徴がある。そしてその微粒子は高温になっても基地の金属の中に溶けこんだり、分解したりすることが非常に少ない。したがって高温でも合金強化に役立つ。たとえばニッケル-アルミニウム合金について強化相が Ni_3Al の場合と Al_2O_3 の場合とをくらべると、 700°C におけるそれらの分解時間は100秒と1000年の差にもなる。

このような性質は、高温における強さ、とくにクリープ強度が大きいであろうことを期待させる。事実、そのとおりである。熱に対して安定な化合物の微粒子を金属中に分散させた材料を粒子分散強化型合金とよんでいる。特殊材料研究部特殊材料研究室では、この合金の製造と強化の機構の検討を行なってきた。製造において特に重要なことは、粒子の微細化、均一分散、ポイド(空孔)の除去などである。粒子の全容量を一定とすると一個の粒子の寸法が $1/n$ になれば、粒子と粒子の間の距離も $1/n$ となる。また粒子の全数の増加、基地金属との接触面積の増大が得られる。そのうえ粒子自身の内部欠陥の減少、基地金属の原子との結合関係の改善などの可能性が考えられる。

基地金属のニッケルにアルミナ微粒子を入れて強化した分散強化型合金の 800°C 、荷重 4 kg/mm^2 でのクリープ破断時間と、粒子間距離との関係を図に示した。粒子間距離が小さくなるにつれ、強さは大となる。

アルミナ微粒子を1%含む合金の押出材と、焼鈍材 (1200°C 、5時間真空中で加熱後炉冷) は、上記条件でクリープ試験を約10,000時間行なったが破断せず、しかも焼鈍材の伸びは押出材に比較して小さな値であった。これは均一に分布した粒

子と安定な組織とが、金属内部の線状欠陥である転位の移動と局部的集中を妨げ、合金の強度を十分に高めたものと思われる。このような場合、点状欠陥が合金の変形に本質的な寄与をするという理論がある。しかし 650°C から 1100°C までの温度領域での実験は、これを全面的に支持する結果を与えていない。

分散強化型合金は、サーメットの場合のように多量の酸化物を用いないから、室温でも10%程度の加工は楽に行なえる。冷間加工によって、再結晶温度より高い温度でも強度が得られるというのも特徴の一つである。

現在、外国ではアルミニウム、ニッケルなどを基地にした分散強化型合金が実用化されており、それらの溶接の問題も検討されている。鉛に酸化鉛の微粒子を分散させ、バネの性質を得たという例などもあり、種々の金属に応用されつつある。

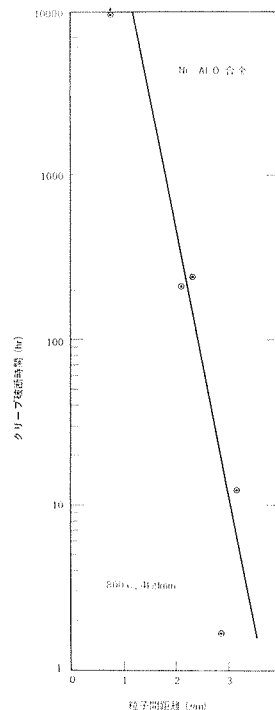


図 Ni- Al_2O_3 型分散強化合金を 800°C の温度で応力 4 kg/mm^2 条件でクリープ試験した場合の破断時間と分散粒子の粒子間の距離の関係

繊維系複合材料

最近、繊維系複合材がその機械的性質がとくに優れているところから急速に脚光を浴びてきている。特殊材料研究部複合材料研究室においても昨年より研究に着手した。繊維材料として現在工業的に生産されている炭素繊維を用いて金属系複合材料を作製することを試みた。炭素は遷移金属に対し高温で容易に固溶、あるいは化合物を作る傾向があるが、一方 Al や Mg、およびそれらの合金融体との濡れ性は良いとはいえない。それゆえ図に示されるように Ni 系や Al 系の炭素繊維複合材料を作るために、常温で金属をメッキしたものを、ホットプレス成形、あるいはメッキしたものに金属をプラズマ被覆後焼結成形することにより、炭素繊維金属系複合材料を作製する方法を試みた。

実験としては炭素繊維（径 10μ 前後）を紙状に漉いたシートにニッケルメッキを施し、このメッキ層の厚さを変化させることによって炭素繊維含有量が 65vol% までのものを作った。得られたシートをホットプレス成形した。プレス成形は 1000

$\sim 1300^{\circ}\text{C}$ 、 $150\sim 300\text{kg}/\text{cm}^2$ の条件範囲で、Ar 雰囲気中で行なった。最適条件は炭素繊維の含有量によって異なり、温度に関しては高含有量ほど高温が適し、最高含有量の 65vol% では 1200°C で良い結果が得られた。また、炭素繊維の含有量は少ないほどニッケル粉末のプレス条件に近づく。また、圧力は温度に比し顕著な影響が認められないが、 $200\sim 250\text{kg}/\text{cm}^2$ が適当であった。それ以上の温度と圧力では炭素繊維がこわれ、それ以下では空隙が残り成形が不完全であった。得られた試料の一例を写真 1 に示した。

さらに炭素繊維との濡れ性の悪い Al との複合材料を作製することを試みた。そのために中間層にニッケルを用いることとし、上記のニッケルメッキシートにアルミニウムをプラズマ溶射する。得られたものを冷間プレス、焼結を試みた。条件は $3\text{ton}/\text{cm}^2$ でプレスし、 500°C で 30 分間、水素気流中で焼結した。その結果写真 2 に示されるように一応成形体を得ることができた。

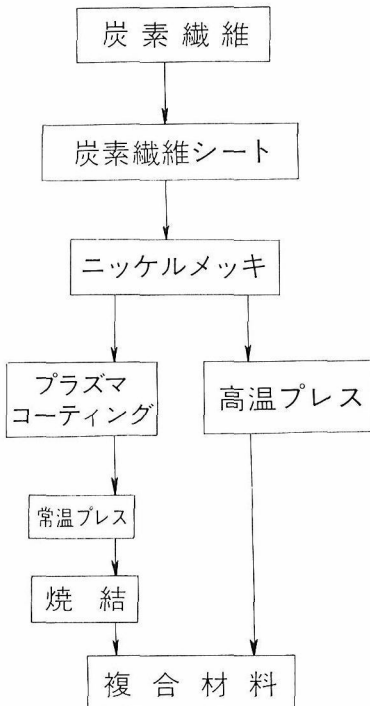


図 炭素繊維-金属系複合材料作製フローチャート

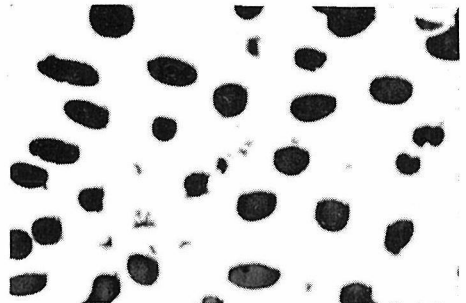


写真 1 炭素繊維-ニッケル系複合材料の一例。炭素含有量は約 40vol% メッキ-プレスによる。倍率： $\times 500$

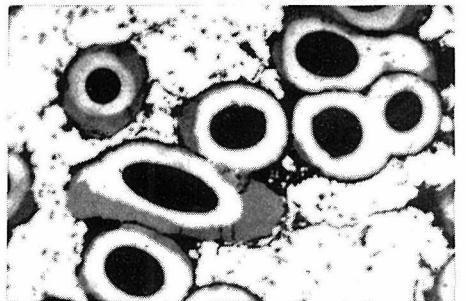


写真 2 炭素繊維-ニッケル-アルミニウム系複合材料の一例。メッキ-プラズマ被覆-プレスによる。倍率： $\times 750$

特 許 紹 介

微細な $\alpha + \beta$ 組織をもつ Ti-Al-Co 合金展伸材の製造方法

公 告 昭和44年10月 8 日

公告番号 昭44—23740

特 許 第571872号

この発明は、「時効硬化性チタニウム合金」(本研の特許)の改良された製造法に関するもので、この合金は950°C以上の高温では β 相の結晶粒成長速度が極めて大であり、したがって初析 α 相は粗大な針状組織となり、通常の圧延工程では消失せず展伸材の機械的性質を劣化させる。

しかし一方高温においては極めて加工性が良くなる利点があるので、大型のインゴットの鍛造に当たり、最初は加工性の優れた1000°C以上の高

温加工を施し、この結果生じた針状組織を分解するために引続き下記の加工熱処理を組み合わせるものである。

熱間仕上げ加工は800~950°Cで50%以上の加工を加え、ついで800~900°Cに均熱保持を行なうことにより微細な球状 α 組織を含む $\alpha + \beta$ 組織をうる加工法であり、良好な機械的性質を得ることができる。

研究成果の発表

昭和45年9月7日より11日まで東京で開催される鉄鋼科学技術国際会議に当所の研究成果のうち、次の13論文が発表される。

◇金材技研式連続製鋼法について

○中川龍一, 上田卓弥, 吉松史郎, 三井達郎, 上原 功, 福沢 章

◇反応拡散による溶鉄中の介在物の生成—ZrとOあるいは、Nとの溶鉄中相互拡散

○有田 稔, 郡司好喜

◇オースフォーム鋼の強化機構

○渡辺 敏, 荒木 透, 宮地博文

◇鉄—炭素系合金の高圧下の恒温変態におよぼす二, 三の元素の影響

○鈴木正敏, 藤田充苗

◇18Cr—12Ni 鋼の高温疲労における時効現象の解析 ○山崎道夫

◇鉄単結晶の変形応力に及ぼすひずみ速度変化の効果 ○武内朋之

◇鉄単結晶板の応力—歪曲線の板厚, 板面方位, 温度依存 ○深町正利

◇珪素鋼における粒界の構造と析出物の形態

○古林英一

◇鉄の粒界強さに及ぼすほう素の影響

○田賀秀武, 吉川明静

◇鉄の粒界強さに及ぼす酸素の影響

○塚原靖夫, 吉川明静

◇鉄と非金属原子間の結合の計算——非金属不純物原子による鉄の粒界強化への応用

○古川明静

◇引張り変形した鉄単結晶の転位のセル構造

○池田省三

◇純鉄単結晶中に形成された変形双晶の透過電顕観察 ○小川恵一, 武内朋之

通巻 第140号

発 行 所

科学技術庁金属材料技術研究所

編集兼発行 佐々木 武

印 刷 奥村印刷株式会社

東京都千代田区西神田1-1-4

東京都目黒区中目黒2丁目3番12号

電話 目黒(719)2271(代表)