

(仙台高専マテリアル環境工学科¹、仙台高専²)○藤野 壮太¹、熊谷 進²、浅田 格²

キーワード：水素脆化 SUS304L 鋼 中空試験片 磁化測定

1. 緒言

水素ガス暴露による水素脆化評価は実際の水素ガス使用環境を模擬できる一方で、力学的負荷のどの段階で水素が内部に拡散していくのか測定することが難しく、水素ガス脆化のメカニズム解明を阻んできた。本研究では中空試験法を用いて負荷中に水素がどの段階で SUS304L 鋼中に侵入・拡散していくのかジベルツ装置（容積法による水素吸蔵評価装置）を援用して検討した。また、水素と表面の反応に関して磁性の変化の影響も議論した。

2. 実験方法

供試材は SUS304L 鋼で試験片平行部長さ 35 mm、外径 6.5 mm、内径 2.0 mm の中空型で内面は放電加工ままである。引張試験は恒温槽内を 310 K で一定となるように制御し、クロスヘッド速度 0.05 mm/min で行った。伸び計で計測した初期ひずみ速度は 3.0×10^{-5} /s である。また、引張負荷中の試験片内部圧力変化を測定するためにジベルツ装置を介して約 8 MPa のヘリウムガスまたは水素ガスを試験片中空部に導入し精度 ± 1 kPa の圧力センサーで計測した。

SUS304L 鋼の厚さ 1.5 mm の板材から JIS Z2241 13B 号試験片を作製し、恒温槽内を 310 K で一定となるよう制御した状態でクロスヘッド速度 0.5 mm/min であらかじめ定めた荷重まで負荷を与え、その試験片から 1.0 mm $\times$ 0.25 mm を放電加工機で切り出し、振動試料型磁力計(VSM)に供し磁化測定を行った。

3. 結果および考察

図 1 に水素ガス雰囲気中における公称応力と試験片内の内圧の時間変化を示す。ヘリウムガスの場合では試験片内の圧力は引張の弾性変形に伴って内部体積が拡がることにより圧力が低下する傾向にあったが、水素ガスの場合では圧力が上昇する傾向にあり、塑性変形初期と中期で顕著に上昇するのが特徴的である。

内部圧力の上昇原因に関して詳細は未解明であるものの加工誘起マルテンサイト変態に起因する磁性変化との相関が考えられる。

図 2 は VSM による測定結果であり、それぞれの試験片に対して 500 Oe までの磁化曲線を求め、得られた傾きから磁化率を示したもので

ある。なお、550 MPa および 600 MPa の応力では加工誘起マルテンサイト(α')の増加で試験片全体としても強磁性を示すようになったので 500 MPa の結果を拡大している。初期と中期で磁化率が応力の増加に伴って減少する範囲が存在する。

試験片形状および規格の範囲内であるものの組成が異なるため、応力に関して定量的な議論はできないが、水素と表面の反応による内圧上昇と磁化率の減少に相関があると考えられる。

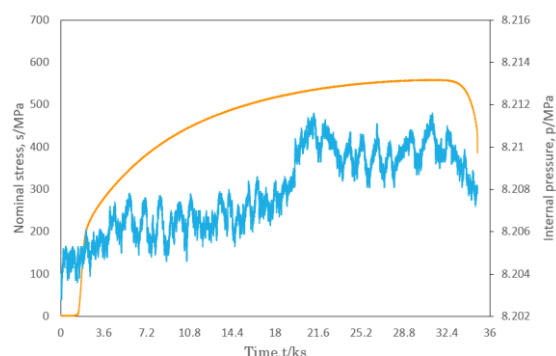


図 1 水素ガス中引張試験における SUS 304L 鋼中空試験片の応力曲線と内圧変化

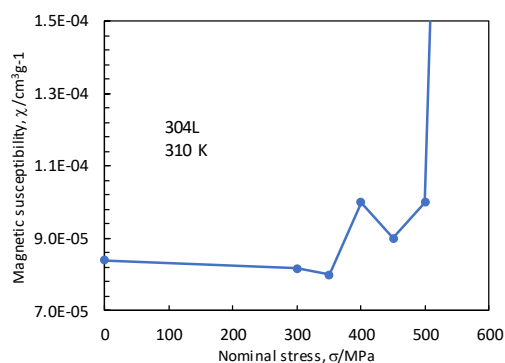


図 2 磁化率に及ぼす引張応力の影響

お問い合わせ先

氏名：熊谷 進

E-mail：skumagai@sendai-nct.ac.jp

(仙台高専マテリアル環境工学科¹、仙台高専²、東洋刃物株式会社³)○千葉雷太¹、熊谷進²、國井厚嘉³、千原和徳³

キーワード：レーザクラッディング

1. 緒言

昨今の構造材料利用に関してはマルチマテリアル化が進められており、硬さを要求される部材でも、一部だけ高硬度材料を用いることで無駄なく性能を生かす使いこなしのニーズが大きい。また、従来から行われてきた溶接、ろう接、鍛接等による複合化では、工数が多く、現在急速に進んでいる産業の IoT・AI 化への対応に課題を抱えている。本研究では、上述の課題解決を目的として、一般構造用鋼へのレーザクラッディングによる粉末ハイス鋼の複合化におけるクラッディング品質に及ぼすレーザーパラメータの影響を検討したものである。

2. 実験方法

供試材は、母材に一般構造用鋼 JIS SS400 鋼、クラッディング材料として粉末ハイス鋼 SPM30（山陽特殊製鋼株）を用いた。レーザクラッディングは最大出力 3 kW の半導体レーザー（Laserline 社 LDL-160-3000）を用い、4.2 mm×0.8 mm の矩形ビームでレーザを照射して供給される粉末（粒径 45 μm - 125 μm）を熔融させながら母材に積層させた。母材は、長さ 200 mm、幅 50 mm、厚さ 10 mm の板に幅が 10 mm で深さが 1 mm、3 mm、5 mm となる溝を切り、この溝が埋まるようにクラッディングを実施した。深さ 5 mm の溝に対して、厚さ方向に垂直に溝切りしたもの（90°）の他に 2.5 逆コーナ R 面取り加工（2.5R）と 70° でテーパをつけた溝も用いた。これらサンプル形状のほかにレーザパワーも変化させたレーザクラッディングの実施条件を表 1 にまとめる。

クラッディングの健全性の評価には概観評価、断面に対する走査電子顕微鏡（SEM）による界面観察・分析、画像分析による空孔率の評価を行った。空孔率測定は汎用画像処理ソフトの色選択機能を用いてクラッディング部に存在する空孔の面積を算出した。

3. 結果と考察

図 1 に #13 の概観写真を示す。冷却後の反

りや割れが見られているが、このことは接合性が良好なことを表している。

図 2 は断面で空孔が顕著に観察された #10 の写真(a)と界面における Fe の SEM-EDS 分析結果(b)を示す。何れのサンプルでも空孔は存在するものの界面にはほとんどないのが特徴で、組成の希釈もなく界面は接合している。

表 2 に肉盛り部の空孔率をまとめる。何れの溝深さでもレーザ出力の増大に伴い空孔率は減少している。また、例えば #1、#4、#7 を比較した場合、溝深さの増大で空孔率は減少する傾向にある。これは深い溝では複数回のクラッディングにより母材温度が上がっていたためと考えられ、空孔抑制に予熱が効果的である可能性がある。さらに 70° テーパの溝では顕著に空孔が改善されており、適切な条件で空孔抑制は可能である。



図 1 クラッディング概観（#13）

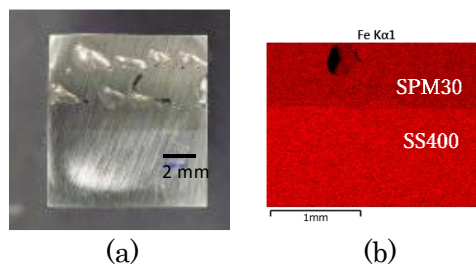


図 2 断面写真（#10）と SEM-EDS 分析

表 2.肉盛り部の空孔率

サンプル #	#1	#2	#3	#4	#5	#6
空孔率%	25	24	2	19	17	11
サンプル #	#7	#8	#9	#10	#11	#12
空孔率%	18	13	5	17	12	11
サンプル #	#13	#14	#15	-	-	-
空孔率%	1	2	3	-	-	-

表 1 レーザクラッディング条件

サンプル #	#1	#2	#3	#4	#5	#6
レーザ出力 kW	2.1	2.4	2.7	2.1	2.4	2.7
溝深さ	1 mm			3 mm		
溝端部処理	90°			90°		

サンプル #	#7	#8	#9	#10	#11	#12	#13	#14	#15
レーザ出力 kW	2.1	2.4	2.7	2.1	2.4	2.7	2.1	2.4	2.7
溝深さ	5 mm								
溝端部処理	90°			2.5R			70°		

お問い合わせ先

氏名：熊谷進

E-mail：skumagai@sendai-nct.ac.jp

(長岡技科大機械創造工学専攻¹, 同技学イノベ専攻²)○南口誠¹・山口直也²・川崎裕貴¹キーワード: MAX 相セラミックス, Ti₂AlC, 高温酸化, Al₂O₃

1. 緒言

構造用セラミックスは, 優れた機械的特性や耐熱性のため, 徐々にではあるがその使用用途が増えている。しかしながら, 依然として, その脆性と機械加工の難しさは, その利用拡大の大きな妨げになっている。また, 非酸化物系構造用セラミックスでは, 融点が高くても大気中の酸素との反応により劣化するものも少なくない。したがって, 非酸化物系構造用セラミックスの場合は, 上記の脆性と機械加工性に加えて高温耐酸化性も重要な特性となる。

近年, MAX 相セラミックスという 3 元系層状構造炭化物・窒化物が, 高機械的強度と高破壊靱性値を有し, しかも超硬合金製工具による切削加工が可能であるとして注目されている。昨年の高専シンポジウムでは, MAX 相セラミックスの機械加工性を報告し, 工具鋼よりも表面粗さがやや低いものの, 利用に大きな問題が無いレベルに加工ができることを示した。

本報告では, MAX 相セラミックスとして, Ti₂AlC を選んでその高温耐酸化性を検討した。この材料は, 材料中の Al が選択酸化されて, 保護性 Al₂O₃ 皮膜が形成するため, 良好な高温耐酸化性を示すという報告が多い。しかしながら, その保護性が得られないとする報告もある。そこで, ここでは, Al 量を変えた Ti₂AlC 系セラミックスを大気中で酸化試験した。

2. 実験方法

Ti, Al, C の粉末を原料として, 1300°C, 18h, 真空で Ti₂AlC を合成した。組成によって, TiAl₃ や TiC などの異相が含まれる条件である。その後, 合成した Ti₂AlC を粉砕し, 原料粉末とした。その粉末をパルス通電焼結で 1300°C, 15min, 30MPa, 真空下で固化した。いずれも焼結体もほぼ緻密なものになっており, 開気孔はほとんどないものであった。その焼結体を切断・研磨して酸化試験用のサンプルとした。

高温酸化試験は, 1200°C, 大気中として時間をパラメーターにして実施した。酸化した試料に対し, 目視による観察, X 線回折 (XRD), 顕微鏡観察を行った。

3. 実験結果および考察

様々な組成の Ti₂AlC セラミックスについて, Ti:Al:C 比が 2:1:0.9 および 2:1.05:1.05 では

Ti₂AlC を主に Ti₃AlC₂, TiC, TiAl₃ が認められた。また, 2:1.1:0.9 や 2:1.2:0.9, 2:1.5:0.9 では Ti₃AlC₂ と TiAl₃ となった。四相からなる相構成を呈していることから, 厳密には熱力学的に平衡な試料とは言えない状況にある。

図 1 に酸化した試料の外観を示す。相対的に Al が少ない試料では酸化時間によらず, 試料は白色になり, 著しく酸化していた。XRD の結果からルチル型の TiO₂ が形成していた。Al 量が多い場合は, 一部の条件では良好な耐酸化性を示し, 試料は金属光沢を示すような状況であった。XRD の結果から, Al₂O₃ のピークが見られ, 断面観察からも薄い酸化皮膜が認められるだけであった。しかし, 酸化時間によって TiO₂ 皮膜になったり, Al₂O₃ 皮膜になったりしていることから, 保護性 Al₂O₃ 皮膜が安定的でないといえる。

図 1 大気中, 1200°C で酸化した Ti₂AlC 系セラミックスの外観

Ti:Al:C 比	12 h	24 h	48 h	96 h
2:1:0.9				
2:1.05:1.05				
2:1.1:0.9				
2:1.2:0.9				
2:1.5:0.9				

セラミックスの外観

お問い合わせ先

氏名: 南口誠

E-mail: nanko@mech.nagaokaut.ac.jp

(長岡技科大機械創造工学専攻¹、同技学イノベ専攻²、
長野高専機械工学科³)

○川崎裕貴¹・山口直也²・岡田学³・柳澤憲史³・南口誠¹

キーワード：MAX 相セラミックス，Ti₂AlC，セラミックスナット，機械加工

1. 緒言

MAX 相セラミックスは、一般式 $M_{n+1}AX_n$ で表される層状 3 元素化合物である。MAX 相セラミックスは金属的な特性（金属並みの電気伝導と熱伝導、高い熱衝撃抵抗）とセラミックス的な特性（高温高強度、耐化学浸食性）を有する独特な材料である。これに加えて、超硬合金製加工工具による切削加工が可能であることが報告されている。しかし、実際に機械加工に関わる特性や加工精度に関する報告はほとんどない。本研究では、代表的な MAX 相セラミックスである Ti₂AlC セラミックスに対し、超硬合金製加工工具による穴あけ加工とタップ加工を施し、主として加工精度について検討した。

2. 実験方法

Ti₂AlC 粉末は市販の Ti 粉末、Al 粉末、C 粉末を 2:1.2:0.9 の mol 比で秤量混合し、真空熱処理で合成した。熱処理条件は、温度を 1300℃、保持時間を 16 h、真空下とした。合成した粉末を乳鉢で乾式粉碎した後に、パルス通電焼結法を用いて焼結した。焼結条件は、型温度 1300℃、保持時間 15min、単軸加圧力 30MPa、炉内真空度 6Pa 以下とした。得られた焼結体に対し、X 線回折(XRD) による相同定、トルエンを用いたアルキメデス法による密度測定を行った。

機械加工試験は NC 工作機械により行った。ドリル加工では $\phi 4.8\text{mm}$ の超硬ドリルを用いて行った。加工条件は主軸回転数 2000 rpm、ステップ量 0.3 mm は共通とし送り速度を 80 mm/min とした。その後、穴面の表面粗さと穴径精度の測定を行った。Ti₂AlC のタップ加工は、直径 10 mm の Ti₂AlC 焼結体に対して、 $\phi 5.1\text{mm}$ のドリルで下穴を設け、M6 タップを用いて旋盤でネジ切りを行った。その後、Ti₂AlC の雌ねじ部をレーザー顕微鏡により測定した。JIS に則って Ti₂AlC ナットに対して 6000N の保証荷重試験を行った。

3. 実験結果・考察

Ti₂AlC 焼結体の XRD の結果から Ti₂AlC のほぼ単相と判断した。アルキメデス法を用いた密度測定の結果、Ti₂AlC 焼結体の相対密度は 99% 以上であり、十分に緻密化されていた。

Ti₂AlC のドリルによる穴の内面 SEM 像を図 1 に示す。表面は荒れている印象はあるが、割

れは認められず、切削加工が行われていることがわかる。Ti₂AlC 穴面の Ra は $0.45\text{ }\mu\text{m}$ であった。また、穴径は 4.9 mm となり、ドリル径よりも 0.1 mm 大きくなった。Ti₂AlC は 0.1 mm ほど穴径が大きくなったが、JIS 規格の普通公差中級である $\pm 0.1\text{ mm}$ 以下に収まっていた。

Ti₂AlC めねじ部の共焦点レーザー測定顕微鏡による表面観察結果を図 2 に示す。Ti₂AlC の雌ねじ部の算術平均粗さは、約 $2.7\text{ }\mu\text{m}$ であり、市販のセラミックスナットは約 $3.5\text{ }\mu\text{m}$ であった。

これらの結果から、Ti₂AlC に対し、超硬合金製ドリルと穴あけ加工とタップによるねじ切り加工は適用可能であることがわかった。

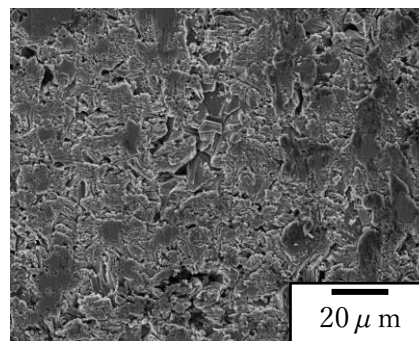


図 1 送り速度 120 mm の穴内壁の SEM 像

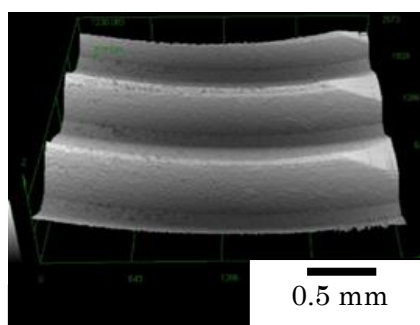


図 2 Ti₂AlC 雌ねじ部のレーザー顕微鏡による 3D 画像

お問い合わせ先

氏名：南口誠

E-mail：nanko@mech.nagaokaut.ac.jp

(仙台高専マテリアル環境工学科¹、総合工学科²)○飛川和也¹・熊谷晃一²・松原正樹²

キーワード：コレステリック液晶、ブルー相、電子求引供与

1. 緒言

コレステリック液晶 (ChLC) にはキラルネマチック相があり、螺旋構造をとる配向秩序を持ち、それによって選択反射が変化する。またキラルネマチック相と等方性液相の間にブルー相という数百ナノメートルの格子周期を持つ三次元立方構造の液晶相が現れる。ブルー相は立方格子に対応する可視光の範囲で選択反射し、高速光変調器または調整可能なフォトニック結晶の候補として注目されている。しかし単成分 ChLC ではブルー相が存在する温度範囲が非常に狭く 1 °C 以下であることなどが問題とされている。これらの配向秩序は、液晶分子が持つ硬直なベンゼン環骨格に起因する。本研究では、電子求引基および電子供与基を有する ChLC を混合し、ベンゼン環骨格の配向性の制御を目的とし、配向や構造の変化及び選択反射の変化、融点の降下やブルー相の温度領域拡大を期待する。

2. 実験手順

図 1 に使用した 2 種類の ChLC を示す。ブルー相の温度領域を予測するために示差走査熱量計 (DSC) を用いて融点を測定した。試料は 2 種類の ChLC 単一分子系と混合した ChLC をモル比で混合し、1 : 3、1 : 1、3 : 1 となる 5 つの試料を作製した。Ar 雰囲気下で 230 °C まで加熱し冷却過程において測定を行った。試料はアルミパンに入れ混合は DSC の炉内で、融解時に行った。

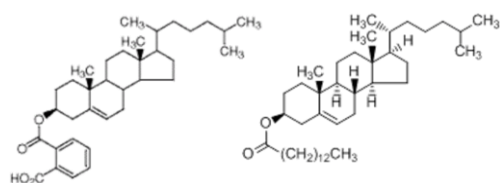


図 1 ChLC の分子構造

右 ミリスチン酸コレステロール (ChM)

左 フタル酸コレステロール (ChHP)

ブルー相の観察を行うためのセルを作成した。洗浄した 30×30 mm 石英基板を使い、スペーサーは 6 μm のビーズスペーサーを用いた。セルのギャップが狭いことから融解のみでの混合は困難であると予測し、セル内部に封入するための粉末の混合を行った。各モル比の試料 200 mg にクロロホルム 1 mL で溶解し、60 °C で乾燥させ粉末を取り出した。

3. 結果及び考察

DSC の結果から得た ChLC の混合比率による融点の変化を図 2 に示す。

ChLC の混合において融点が下がり、モル比 1 : 1 混合粉末において 58 °C であり極値をとることが分かった。

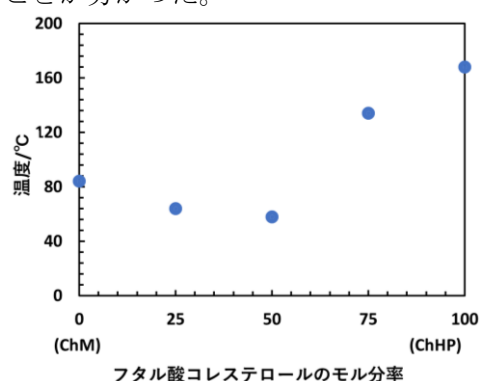


図 2 ChLC の融点変化

これは共融による融点の降下であると考えられる。また融点の降下に伴い、液晶相の温度領域が広くなり 1:1 混合粉末において約 30 °C の範囲でキラルネマチック相が発現した。また 1 : 1 混合粉末の乾燥の際に 60 °C からの冷却過程において 2 回に分けて青い散乱を示した。青い散乱が一瞬確認できたがすぐに白濁し、その後青紫色の散乱を示し、常温においても確認することができた。また 1 : 3、3 : 1 混合粉末では均一な発色ではなくまだらに青く散乱していた。その分布が混合した比率と同程度であったため、共融もしくは電子求引基および電子供与基により、キラルネマチック相の螺旋周期が変わったと考えられる。

3. 結言

本研究では電子求引基および電子供与基を有する ChLC 粉末の混合により、室温でも液晶相発現を確認することができた。1 : 1 混合粉末冷却過程において確認することができた。青い選択反射はブルー相である可能性があるため、偏光顕微鏡でのさらなる観察と電界応答を調べる必要がある。

お問い合わせ先

指導教員名 熊谷晃一

E-mail : kumagaik@sendai-nct.ac.jp