

News Letter

2010 AUTUMN
VOLUME
15
秋 号



第80回 東北大学金属材料研究所
夏期講習会
平成22年7月28日～7月30日
(宮城県仙台市青葉区)



仙台市ガス局バルブマンホール
宮城県仙台市



市制百周年記念マンホール
大阪府堺市

宮城県大崎市古川中沢付近

澄みきった秋空の爽やかさが人々を優しい気持ちにしてくれる季節がやってきましたが、皆様はいかがお過ごしでしょうか？私ども大阪センターの教職員も秋の風を感じながら、じっくりと研究に教育に力を注いでいく所存ですので、どうかよろしくお願ひ致します。

私どもが関西において金属系材料を中心とした産学連携活動を開始して5年近い月日がたちました。発足当時は「大学等技術移転促進法(TLO法)」に基づいて平成10年に設置されたTLOにおける行政主導の活動も盛んでしたが、今、多くのTLOは採算があわず、その姿を消そうとしています。このことは経済原理を考えずに税金を投入しただけでは産学連携は進まないことを我々に教えてくれました。それでは今後、産学連携を進め、その力を地域経済活性化に活かしていくためには何が必要なのでしょうか？

グローバルな視点にたってみると、今、世界にはバイ・ドール法(1980年)をきっかけに自然発的に生まれた産学連携の波も一段落し、行政と民間が積極的に協力しあい産学連携ネットワークを構築していくという機運が各地に生まれ育っていることがわかります。ベルギー・フランダース地方におけるIMEC(インターユニバーシティ・マイクロエクトロニクスセンター)、米国ニューヨーク州アルバニーにおけるプロジェクトなどがその代表例です。これらは地方政府や地元の企業が中心になって進められる連携システムですが、どのような集合体にも大学や大学附属の研究所が参画していることが大きな特徴です。すなわち基礎研究開発段階において大学や企業の研究所の有しているポテンシャルを最大限に活用しながら、さらにものづくり企業を巻き込み、最終的に経済の活性化を図っていくという大きな試みなのです。私ども大阪センターも最終年度を迎え、今後の産学連携、特に日本の風土にあった金属・材料系分野における活動をどのような形で行っていくべきなのか、行政機関と共に模索しています。

秋の夕べに鳴く鈴虫の声は日本人の心に宿る季節感を呼び起こしてくれると同時に、繊細さや匠の技といった古くから伝わる一つ一つのことがらを大切にしなさいと呼びかけてくれているようです。皆様、この秋もどうか温かいご指導ご鞭撻をよろしくお願ひ致します。



高パフォーマンス $\text{Ni}_3(\text{Si},\text{Ti})$ 合金

単純な結晶構造とユビキタス元素からなる合金

本合金は L1_2 規則構造(図1)からなる Ni_3Si をベースとして筆者らが開発している金属間化合物です。 Ni_3Si は耐食・耐酸化性に優れるとともに、強度の逆温度依存性を示す利点を示しますが、粒界割れが生じやすい欠点を有していました。

Si の一部を Ti で置換することにより粒界割れが抑制され、その結果、顕著な常温延性が発現されました。同時に、 L1_2 相領域を高温域まで安定化させ、強度のピーク温度も高温域へと移行させるなど、耐熱構造材料として好ましい性質も示します。一方、本合金の主要な元素は $\text{Ni}, \text{Si}, \text{Ti}$ といった汎用的で比較的密度の小さい元素であるため、素材コストや軽量性(密度は約 8.0 g/cm^3)の点からも有利であり、最近では企業サイドから再び注目されるようになり、幾つかの実用開発を行っています。

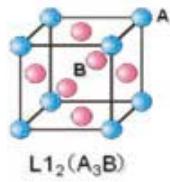


図 1 $\text{L1}_2(\text{A}_3\text{B})$ 結晶構造



図 2 $\text{Ni}_3(\text{Si},\text{Ti})$ 冷間圧延板

高強度合金圧延板の開発

研究室レベルでは、アークボタンに温間圧延と焼鈍を繰り返し行い、変形・再結晶を利用して結晶粒の等軸・微細化を行っています。これにより以降の冷間圧延が容易になります。図2のような冷間圧延薄板あるいは箔の作製が可能となっています。ごく普通の金属箔と見間違えるほど光沢・美麗な表面を呈し、硬くて脆い金属間化合物とは思えないほどのしなやかさを有しています。冷間圧延した後、種々の温度で焼鈍することにより顕著な引張伸びが発現します。冷延板は弹性域で破断するものの、2GPaの高い引張強度を有しています。冷間圧延一焼鈍材では結晶粒が微細化されるため、完全軟化状態でも鋳造材に比べて引張強度が高くなります。このような $\text{Ni}_3(\text{Si},\text{Ti})$ 圧延板は汎用ステンレス鋼やNi合金と比べても2倍以上の引張強度を有しているため、高強度特性を活かした部材の軽量化などが期待できます。

現在、汎用VIM→砂型鋳造→熱間鍛造・圧延→冷間圧延の工程による実用化サイズの板材の製造開発を素材製造・加工メーカーと共にで行っています。

合金化による特性改善

$\text{Ni}_3(\text{Si},\text{Ti})$ は常温域では高い延性能を発現するものの高温では延性が失われる欠点を有していたため、実用サイズの合金板を製造するために必須な高温加工が容易に行えずになりました。また、高温強度についても一層の向上が求められています。そこで、第4元素を添加することによりこれら特性の向上を行っています。図3に加工熱処理したAl添加合金(单相組織)とMo添加合金(複相組織)のSEM組織写真を示します。引張強度と降伏強度とも、合金元素添加により増加するが、その効果は2相組織合金の方が大きく、特に、Mo添加合金では強度上昇が顕著です(図4)。Al, Co, Cr, Mo添加合金では高温でも伸びが消失することなく最低でも20%程度の伸びが確保され、大型サイズの高温加工の道を拓きつつあります。また、 Ta は約5at%程度まで固溶し著しい固溶強化を示すことが示され、高温耐摩耗材料や工具開発を可能にするキイ・エレメントが見出されています。

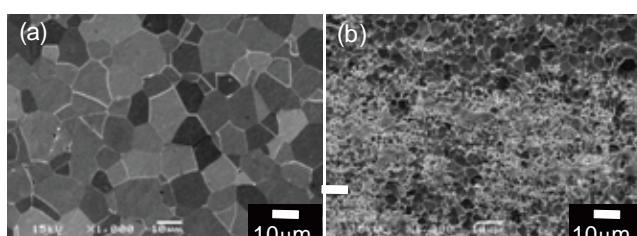


図 3 冷間圧延後に1173Kで1h焼鈍した(a)Al添加および(b)Mo添加した $\text{Ni}_3(\text{Si},\text{Ti})$ 薄板のSEM写真

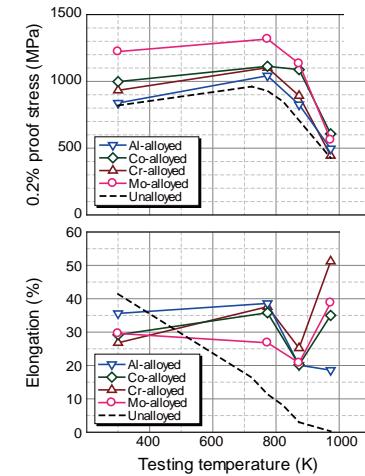


図 4 $\text{Ni}_3(\text{Si},\text{Ti})$ の高温引張特性に及ぼす合金元素添加の影響



図 5 $\text{Ni}_3(\text{Si},\text{Ti})$ を内外輪とした耐熱特殊環境用ボール・ペアリング

表1 600°C大気中での $\text{Ni}_3(\text{Si},\text{Ti})$ 合金と比較材(SUS440C)を内外輪としたボール・ペアリングの寿命

内外輪素材	寿命(推算)
SUS440C	< 100 h
NiSiTi合金	8336 h

高温耐摩耗部材への適用

現用の耐熱ボール・ペアリングは常用温度がせいぜい300°C程度で、500°Cを超える環境下では使用できないであります。Nbを添加した $\text{Ni}_3(\text{Si},\text{Ti})$ を内外輪に用いたボール・ペアリングを企業と共に試作し(図5)、600°Cの大気中で耐熱回転試験を行いました。比較材であるSUS440C製ペアリングでは多量の摩耗粉が発生ましたが、 $\text{Ni}_3(\text{Si},\text{Ti})$ 製ペアリングでは摩耗粉の発生はごくわずかでした。試験後のペアリングの摩耗量から寿命を推定したところ、 $\text{Ni}_3(\text{Si},\text{Ti})$ で作製したペアリングは比較材であるSUS440C製ペアリングに比べて実に80倍以上もの良好な寿命を有していることが明らかとなりました。現在、企業が耐熱特殊環境下で稼働する搬送装置に組み込むボール・ペアリングのサンプル出荷の準備を行っています。

水素生成触媒能

最近、 $\text{Ni}_3(\text{Si},\text{Ti})$ の冷間圧延箔がメタノールの分解反応に際して、高い活性と水素選択性をもつ触媒として機能することが見出されました。これは反応中に Si や Ti が選択酸化されることによって箔表面にNi超微粒子が形成され、このNi超微粒子が触媒活性を担っているからであると考えられています。図6から、反応の進行とともにメタノールの転化率が増大していることがわかります。反応後の箔表面を観察すると、カーボンナノファイバに担持されたNi超微粒子が確認されました(図7)。素材の高温高強度特性を活かして、触媒と構造体を一体化させた水素製造装置の設計も可能となり、今後、燃料電池等への水素供給源としての展開も楽しみです。

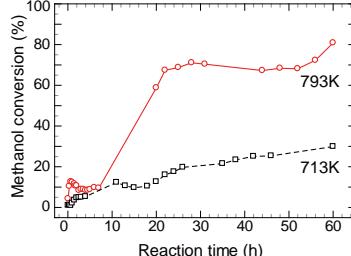


図 6 $\text{Ni}_3(\text{Si},\text{Ti})$ 壓延箔を用いた等温メタノール分解反応中のメタノール転化率変化

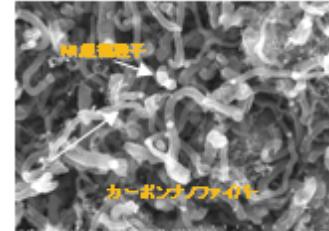


図 7 メタノール分解反応後の $\text{Ni}_3(\text{Si},\text{Ti})$ 冷間圧延箔の表面SEM像

用途

既述した耐熱特殊環境用ボールベアリングの他に、耐熱締結材料、耐熱高強度基盤材料、燃料電池用セパレーター、摩擦攪拌(FSW)接合用ツール、高温化学反応容器・装置、耐熱・耐食環境用各種機械要素、電極・接点等の電気・電子用材料、水素製造用触媒／燃料電池用水素改質器、その他、ニッケル合金・コバルト合金・ステンレスの代替材料として広範囲な用途が想定されており、幾つかについては企業と共同で開発に当たっています。

最近の研究動向

新素材企画部（兼 先端分析研究部門）

今野豊彦 教授・木口賢紀 准教授・佐藤和久 助教

時効析出の歴史と電子顕微鏡

材料の研究開発は物質創成-構造解明-機能発現という基本的サイクルを繰り返すことで進められます。私たちの研究室では主に電子顕微鏡を用いて金属からセラミックスまで様々な材料を原子レベルまで観察することを通して、構造と組織の解析という立場から新しい物質の創成に向って研究を進めています。今回は我々が対象とする材料の中で社会基盤材料と総称される構造材料に関するトピックスをご紹介したいと思います。

大きな橋やビルディングから飛行機や自動車のボディまで、私たちの安全な生活には強い金属の存在は欠かせません。最近では地球に優しい社会の必要性が認識されるようになり、特に軽くて強い材料の開発が脚光を浴びています。原子番号13のアルミニウムはジュースやビール缶、台所でのフォイルなど、様々な場面で登場してきます。それではアルミニウム箔とアルミサッシでは何が違うのでしょうか？その鍵が時効析出という現象にあります。

軽くて強いアルミニウムが生まれたのは百年前に遡ります。当時、様々な背景から世界ではこの金属をより強くしようという研究が各地で行われていました。ドイツのベルリン郊外の町で研究を続けていたアルフレッド・ビルムは、当時、すでに赤くなるまで鉄を焼き、水中に入れることにより硬くて強い鋼を得る「焼き入れ」や粘り強さを出す「焼き戻し」という技術が知られていたこともあって、助手とともにアルミニウムに数%のマグネシウムや銅を混ぜ、高温から急冷することで硬くなるかどうかを調べようとしていました。彼らが発見した時効現象に関しては次のような逸話が伝えられています。「実験をしたのがたまたま週末だったので急冷した後の硬さ測定は週明けの月曜日にすることにした。そして翌週、実験室に放置された焼き入れ材の硬さを調べて驚いた。時間とともに硬さが増していくのである。しかし、光学顕微鏡で見ても何の変化も見られない。」

現在、飛行機のボディやアルミサッシなどに利用されているアルミニウム合金はこのようにして生まれました。この時効効果を利用して我々の生活に役に立っている金属は他にもたくさんあります。たとえば電話やコンピュータにおいて電気信号を伝えるコネクターの先にはキラキラ輝く細い針金のような端子がたくさんありますが、その一つ一つが銅にペリリウムなどの原子を混ぜた後、熱処理をすることで硬くなった銅合金です。鉄は面心立方構造と体心立方構造からなる二つの相を有するので、炭素を始めとする合金元素と熱処理により、相変態を制御することによる強化機構が主流ですが、一部のステンレスのように時効による析出強化を利用している鋼種(600番台)もあります。

当時、光学顕微鏡しか金属組織の観察手法が無かった時代、何故、急冷した材料が時間とともにその硬さを変えていくのかは大きな謎でしたが、一方で20世紀初頭はX線回折などに象徴される解析技術も大きな進歩を遂げた時代もありました。1930年代になってフランスのギニエ博士とイギリスのプレストン博士はほとんど同時にアルミニウム-銅合金における時効効果の原因は銅原子が母相であるアルミニウムの中に面状に一列に層をなして並んでいるであろうことをX線回折パターンに出現するストリークから結論づけました。今でもそのような析出帯は彼らに因んでGPゾーンと呼ばれています。しかし彼らの偉大な発見のあとも、銅が並んで析出している姿を直接見ることはできませんでした。原子と原子の間の距離は0.2ナノメートル程度で、そこまでの分解能を有する顕微鏡が存在しなかったのです。



アルフレッド・ビルム(Alfred Wilm (1869-1937))

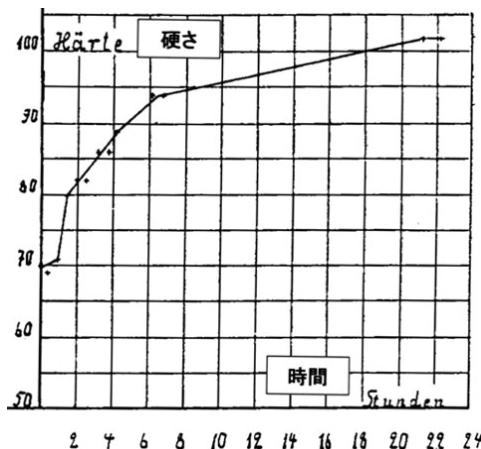
ベルリンで科学と金属学を学んだ後、ゲッティンゲン大学で助手として勤務しました。エッセンでゴールドシュミットのもとでアルミニウムによる酸化物の還元の研究を行った後、ノイベルスベルグの科学技術研究所へ1901年に移り、アルミニウム合金の強度強化を目的とした系統的研究を始めています。そして1906年に銅、マンガン、マグネシウムを含んだ合金において時効強化を発見するに至っています。

一方、1950年代になると電子顕微鏡も大きな進歩を遂げるようになります。動力学的効果と言って、原子そのものをみることはできなくとも原子の位置のずれに起因するコントラストから転位や積層欠陥など、材料中の様々な欠陥を画像として認識することが可能になりました。GPゾーンも析出物の周囲に存在する歪みを通して、その分布状態や大きさの変化などを直接観察することが可能となりました。さらに1970年代に入ると高分解能電子顕微鏡とも呼ばれる電子の位相のずれに起因するコントラストを利用することにより、原子のスケールで析出物を同定できるようになりました。厳密には高分解能電子顕微鏡像は入射電子の位相が原子のポテンシャルによりずれることに起因する干渉像といえますが、いずれにしても原子レベルで時効析出合金を理解できるようになったのです。

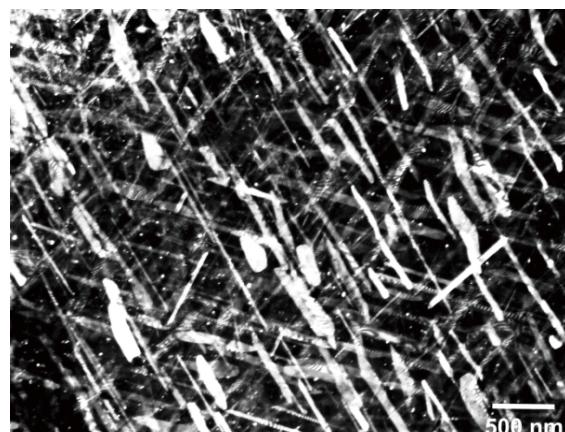
電子顕微鏡の発展は今も続いているおり、1990年代後半から分解能と検出方法が急速に発展した走査型透過電子顕微鏡法、電子線に対する磁界レンズの致命的欠陥ともいえる球面収差を補正する技術の進歩など、極めて重要な装置の改良が相次いでなされています。本研究室ではこのような最先端の分析技術を活かすことにより、アルミニウムだけではなく、マグネシウムやチタニウムやコバルト合金、そして鉄鋼という次世代の社会基盤材料の性能向上と開発に向けた基礎的研究を続けています。

参考文献

金属学への招待、幸田成康著、アグネ技術センター
金属学の最前線、東北大学金属材料研究所編、講談社



当時のデータ。時間とともに硬さが増大していることが示されています。



マグネシウム-スズ-アルミニウム(Mg-Sn-Al)合金の電子顕微鏡像(暗視野像)。マグネシウムは比重がアルミニウムの2/3と非常に軽く、環境に負荷をかけない構造材料として期待されています。一方、結晶構造が六方晶系に属し、その対称性の低さが加工の困難さをもたらしています。当研究室でも希土類等を用いない安価で強い材料を得るための基礎研究を続けています。(大矢ら、2010年9月金属学会秋期大会にて発表)

トピックス

粉末冶金を利用した金属ガラス部品の固化成形

これまで本誌を通じて、高強度・高耐食性・優れた軟磁気特性などの機能を付与した金属ガラス部材や、ナノレベルで形状転写した金属ガラス素子を紹介してきました。これらの部材や転写前の素子は、単ロール法や金型铸造法に代表される溶融状態から固化させる方法により作製しますが、金属ガラスの粉末から粉末冶金の手法を用いて部材等を作製することも可能です。ここでは、粉末冶金メーカーとの共同研究の一部を紹介します。

粉末冶金は、金型形状の制約を受け铸造できない複雑形状の部品もネットシェイプで製造できる、2つ以上の部品を複合化することができる、異種粉末を混合することで機能を付加できる、という多くの特徴があります。金属ガラスも粉末冶金手法を用いることにより、これら粉末冶金の製造プロセスの恩恵を受けることができます。粉末冶金の手法を用いるためには、金属ガラスからなる粉末が必要ですが、粉末には種々の作製方法があり、その方法により粉末形状も異なります(図1)。金属ガラスでは清浄な粉末が得られるガストアマイズ法により得られる球状粉末が主に利用されてきました。共同研究では、高圧の水アトマイズ法により異形状の金属ガラス粉末が得られることに着目しました。共同研究では、この金属ガラスの異形状粉末を加圧成形して圧粉体を作製し、その圧粉体をガラス遷移温度以上で粘性流動成形する2段工程により微小部品を作製することを考案しています。球状粉末では室温での仮成形はできませんが、異形状粉末は粉末同士が絡み合い強固な圧粉体になり、その強度は200MPaに達します。直接、粉末から部材を固化成形しようとしますと、複雑な凸部などでは粉末の流入不足や成形不良が生じやすく、特に2つ以上の部品を複合化した場合には形状が複雑になるために、その成形不良が顕著になります。しかし、この2段階法では、凸部等の部位で、粘性流動加工中に最も圧力が付与されるような圧粉体形状に予めしておくことで成形品の精度を保ったまま、成形不良を解消できます。また、室温で軸孔がある圧粉体を作製することにより、軸との一体成形の部材(図2)の作製も容易です。さらに、高強度で安価なFe基金属ガラス粉末と粘性流動成形が良好なZr基金属ガラス粉末を混合することにより、Fe基とZr基が分散した成形体が得られます(図3)。このFe基・Zr基分散成形材は、原料コストを削減したばかりでなく、2000MPaの高強度が得られることから耐摩耗性に優れる部材として用いることができます。これらの手法を用いて試作したギヤはモータ駆動部品として実機耐久試験もクリアしており、現在、さらに種々の部品への展開を検討し続けております。

新素材製造分野 教授 早乙女康典・助教 網谷健児

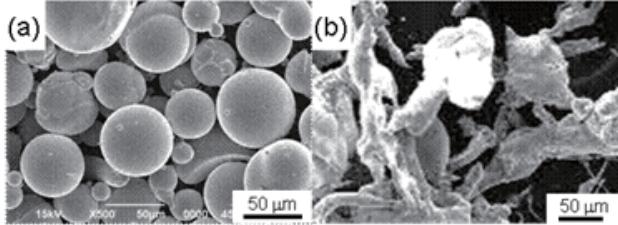


図1 金属ガラス粉末形状((a)Ni基金属ガラスガストアマイズ粉、(b)Fe基金属ガラス水アトマイズ粉)



図2 金属ガラス粉末固化成形ギヤ
(軸との一体成形品)

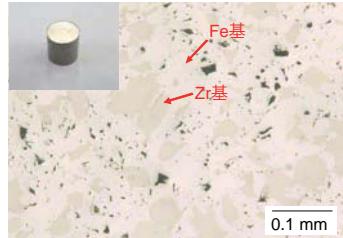


図3 Fe基Zr基分散成形材の外観と断面

イベントスケジュール

◆ものづくり基礎講座

ものづくり基礎講座は大阪センターへの技術相談件数の高い分野の要素技術をテーマとした開催を予定しています。その中から10月は腐食と防食を取り上げ、以下のように開催しますので、皆様のご参加をお待ちしています。

テーマ:「社会基盤材料を支える要素技術:腐食と防食」

日時:10月29日(金)13:30 ~ 16:30

場所:クリエイション・コア東大阪 北館 309号室

講義:「腐食劣化損傷とその防止策の基礎 -局部腐食を中心に-」

兵庫県立大学教授 内田 仁 氏

「耐食性ステンレス鋼の適用例 -腐食メカニズムの検討とシミュレート試験-」

日新製鋼株式会社 足立俊郎 氏

日本金属学会「技術開発賞」受賞

新素材創製分野・正橋直哉教授と花田修治名誉教授は株式会社トミーとの共同研究により、Niを含有しないTi合金からなる歯列矯正器具の開発に成功し、日本金属学会から技術開発賞を受賞しました。

開発材料は、アレルギーをひきおこすNiを含有しないTi-Nb-Sn合金からなるアーチワイヤとブラケットで、同一組成からなる組み合わせ(世界初)のため、ガルバニック電流により誘発される頭痛や関節痛の抑制が期待できます。アーチワイヤは、合金組成と加工熱処理条件の最適化により、超弾性と低弾性率・高強度による大きな弾性回復ひずみを付与でき、また断面形状とサイズを考慮することで広範囲な曲げ剛性の制御が可能で、歯列矯正治療のすべての段階に対応できます。一方、ブラケットは、簡便な成形加工技術の開発により量産化に成功し、現用のステンレスやV含有Ti合金の代替が可能です。今回開発した歯列矯正器具は、安全・安心な歯列矯正治療に貢献できると期待できます。

編集後記

大阪府立大学キャンパスのほぼ中央にある「園池(府大池)」周辺の環境整備が今春から夏にかけて進んできました。学生会館や厚生保健センターの化粧直し、食堂の増築、府大池に面してのウッドデッキの設置、さらには、府大池を一周する散策コースや学生会館に沿う歩道の整備などもなされ、気のせいか「園池」周辺を歩く学生・教職員が何となく華やいだ気持ちに見えます。キャンパスの中には、水と空と緑の織りなす清々しい空間となっています。科学技術発達のブレークスルーをもたらす発想は、研究室・実験室とは違った非日常的な空間と時間から突然生まれるといいます。「園池」の水面を見ながら頭を真っ白にする時間を持ちたいと思います。

新素材加工分野 教授 高杉隆幸



大阪府立大学 構内「園池」

東北大学金属材料研究所

<http://www.osakacenter.imr.tohoku.ac.jp/index.html>

編集・発行



附属研究施設大阪センター

〒599-8531 大阪府堺市中区学園町1-2

大阪府立大学 産学官連携機構8F

TEL 072-254-6372 FAX 072-254-6375

Email imrosaka@imr.tohoku.ac.jp

大阪センター仙台サテライトオフィス

〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平2-1-1

TEL 022-215-2124 FAX 022-215-2126

クリエイション・コア東大阪

〒577-0011 大阪府東大阪市荒本北1-4-1 (南館2F-2207室)

TEL/FAX 06-4708-3550