



学学連携による集中講義
(大阪府立大学)



輪王寺
宮城県仙台市青葉区



泉ヶ岳(二輪草)
宮城県仙台市泉区



大阪府大阪市中央区 道頓堀
くいだおれ人形
(2008年7月8日閉店)



梅雨の合間に顔をのぞかせてくれる太陽の日差しに初夏の薫りと優しさを感じる今日この頃ですが、皆様方はいかがお過ごしでしょうか。私共大阪センターも大阪府や大阪府立大学金属系新素材研究センターとの連携の中、少しでもよい結果が目に見えるように日夜、研究を推し進めていく所存であります。

最近の原油高騰でエネルギー問題が世界的な注目を集めています。太陽光発電のような新しいエネルギーの開発や自動車の軽量化など省エネにみられる資源の効率利用も材料がその鍵を握っています。たとえば発電所から家庭までの送電過程で失われる電力量のうち変圧トランスによるものだけでも小さな県全体の電力消費量に匹敵すると言われていますが、そのようなロスには鉄芯と呼ばれる金属材料の品質向上により最低限に抑えられています。太陽電池の効率化や新しい燃料電池実現を目差した研究開発でも焦点となっているのも機能性の高い材料の開発です。このように現在の文明の進歩の律速段階が機器の設計そのものにあるのではなく、要求された性質を満たす材料が存在しないことにあることを指摘して、米国のある著名な学者は“*It's not design-limited, it's materials-limited.*”と語っています。しかし歴史を振り返ると実は人類が初めて道具を手にしたそのときから人間社会は材料の進歩とともにその道を歩んできたと言えるのではないのでしょうか。

この梅雨前線が日本列島を離れるころには暑い夏がやってくるでしょう。しかし同時に太陽は生命の根源でもあり、今後、自然との対話がますます必要になってきます。そのとき必要なものは真摯な研究姿勢であり、私共は優れた材料こそが人間社会を豊かに、幸せにするということを信じて日々の活動を続けています。そしてそれは視点こそ異なるものの、終局の目的としては企業の皆様と同じではないかと思うのです。今後ともどうか私共の活動に対し、暖いご指導ご鞭撻をいただければと存じます。

供給安定性を有するFe₃Al基高比強度材料の開発

Fe₃Al基合金は耐酸化性、耐硫化性に優れるため、耐熱ステンレス鋼の代替材料として1980年代から90年代に米国を中心に精力的に研究が行われた材料です[1]。この材料は、耐熱性、主に耐酸化性が要求される部材(発熱体、ガスフィルター、自動車排気系など)への適用を目的としてその開発が行われましたが、一時期タバコのフィルターとして使用されたに過ぎず、目立った実用化は達成されずに研究開発は下火となってしまいました。しかし、現在、Ni, Cr, Tiなどの希少金属の需要過多や投機による高騰、供給不安が深刻となり、特に資源を輸入に頼る我が国においては、比較的供給不安の少ない元素から優れた特性を引出す技術開発が強く望まれています。このような情勢の中で、鉄とアルミニウムを主要元素としたFe₃Al基合金は、供給安定性の高い材料として再度見直すべき材料であると考えられます。以下にこれまでに報告されている本合金の特性をステンレス鋼などの既存材料と比較しながら説明します。

表1にFe₃Al基合金の物理的・機械的特性をステンレス鋼及びTi合金と比較して示しています。密度はTi合金よりは高いですが、ステンレス鋼と比べると約15%低く、軽量の鉄系材料といえます。電気抵抗率はTi合金と、熱伝導率、熱膨張係数及び弾性率はステンレス鋼と同程度の値を示します。耐酸化性と耐硫化性については、SUS310やFe-Cr-Al系のフェライト系ステンレス鋼に比べて圧倒的に優れた特性を示すことが分かっています[2]。優れた耐酸化性は、表面に形成される安定なAl₂O₃保護被膜によるものと考えられています。Fe₃Al基合金の強度に関しては、金属間化合物本来の性質ゆえに、鍛造材は非常に脆性的で引張強度も高くありませんが、この合金では従来の鉄鋼製造ラインにおける熱間(温間)加工プロセスが適用可能であり、そのプロセス条件の最適化により強度特性を大幅に改善することが可能です。

表1) Fe₃Al基合金、ステンレス鋼及びTi合金の物理的・機械的性質の比較

	Fe ₃ Al基合金	SUS310	SUS422	Ti-6Al-4V
密度 (g/cm ³)	6.6	8.0	7.8	4.4
電気抵抗率 (mWcm)	160-200	78	60	170
熱伝導率 (W/m/K)	12.4	14.2	23.9	7.5
熱膨張係数(10 ⁶ /K)	15.4	14.8	11.2	8.8
弾性率 (GPa)	180-210	200	207	106
0.2%耐力 (MPa)	800	275	760	830-920
引張強度 (MPa)	1250	580	965	900-1170
引張延性 (%)	8	50	13	10-14
10 ⁷ 疲労限 (MPa)	750	-	-	400-700

本合金の加工・熱処理プロセスによる特性改善は1990年初頭に米国の国立研究所でなされ、特許が取得されています[3]。我々は特許合金の組成及び加工プロセスを改良して、本合金の結晶粒微細化を可能とし[4,5]、耐力、引張強度を大幅に向上させることに成功しました。図1に開発材の微細組織を、図2に開発材の耐力と引張強度を米国において特許が取得されたFe₃Al合金、マルテンサイト系ステンレス鋼及びオーステナイト系ステンレス鋼と比較して示します。開発材は平均粒径約20µmの変形/回復微細粒中に析出物が分散した組織を有します。開発材の耐力と引張強度は室温から500°C付近の間において特許合金やオーステナイト系ステンレス鋼に比べて明らかに優れています。この開発材の引張強度を比強度(強度を密度で割った値)に直してTi合金と比較してみると(図3)、室温付近では劣るものの、400°C付近ではほぼ同等の特性を示すことが分かります。

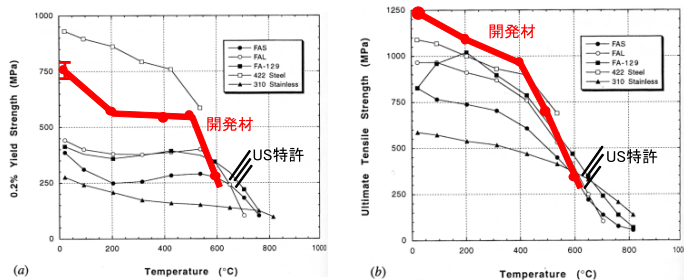


図2) Fe₃Al合金及びステンレス鋼の引張特性の温度依存性;(a) 0.2%耐力、(b) 引張強度、FAS, FAL, FA-129: 米国で特許が取得されたFe₃Al基合金、422 steel: マルテンサイト系耐熱鋼、310 Stainless: オーステナイト系耐熱鋼

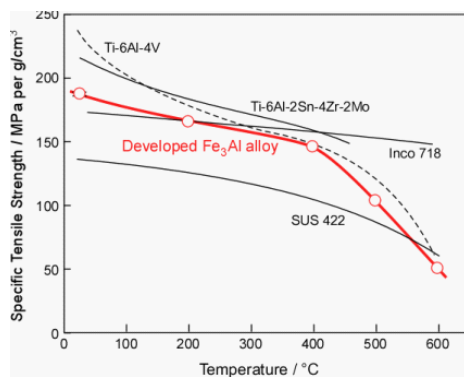


図3) 開発したFe₃Al合金と既存材料における引張比強度特性の温度依存性(大気、歪み速度10⁻⁴ s⁻¹): 縦軸: 比強度(引張強度/密度)、横軸: 試験温度Ti-6Al-4V: 最も汎用性の高いα+β型Ti合金、Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo: Near α型耐熱Ti合金、Inco 718: Ni基超合金、SUS422: マルテンサイト系耐熱鋼

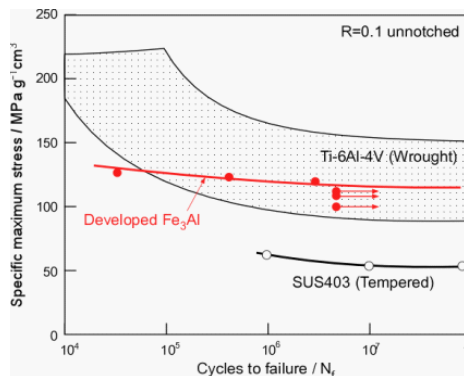


図4) 開発したFe₃Al合金と既存材料に対する疲労強度の比較(大気、応力比0.1): 縦軸: 最大負荷応力/密度、横軸: 試験サイクル数Ti-6Al-4V(Wrought): α+β型Ti合金(鍛造)、SUS403: マルテンサイト系ステンレス鋼

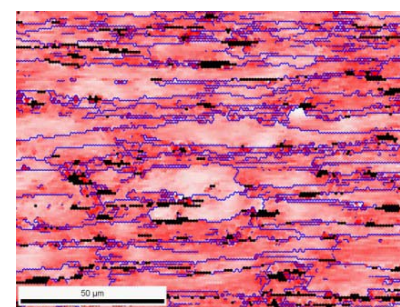
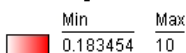


図1) 結晶粒微細化後、再度温間加工と回復処理を施したFe₃Al基合金の微細組織 (EBSD粒内ミスオリエンテーションマップ) 青線: 結晶粒界 黒い領域: 析出物粒子 水平方向: 圧延方向 縦方向: 圧延面法線方向 Kernel Average Misorientation



Ti合金は軽量かつ高強度であるため、航空機、船舶、自動車などの低燃費化、軽量化を可能にする優れた高比強度材料であることは周知の通りです。しかし、最近、主要な航空機メーカーによるTi(Ti合金)の大量購入により、2010年まで供給不足が継続すると予想されています。このようにTiが供給不足となる事態は2010年度以降も継続的に起こる可能性があるため、我々はFe₃Al合金を高比強度材料として位置づけ、将来Ti合金との代替を目指した基礎研究を始めています。これまでに、Fe₃Al合金開発材の疲労特性を調べ、Ti-6Al-4V合金に匹敵する10⁷サイクル疲労比強度(疲労強度を密度で割った値)を有することも明らかにしています(図4)。今後は、本合金の機械加工性、耐食性や熱間鍛造、押出しによる加工プロセスの最適条件を調べていく予定です。

以上、Fe₃Al合金の特徴とその高比強度材料としての可能性について紹介しました。この記事に関して、皆様からのご意見、ご提案を頂ければ幸いに存じます。ご連絡、お問い合わせをお待ちしております。

参考文献

- [1] Stoloff NS. Mater Sci Eng A 1998;258:1.
- [2] Natesan K, Tortorelli PF. Proceedings of the International Symposium on Nickel and Iron Aluminides: ASM International, 1996. p.265.
- [3] US Patent 5084109
- [4] Kobayashi S, Zaefferer S et al. Intermetallics 2005;13:1296.
- [5] Kobayashi S, Takasugi T. Intermetallics 2007;15:1659.

原子の織りなす世界を観る <4>

金属材料と並んで、様々な電子材料、光学材料、構造材料など様々な分野において様々なセラミックスが重要な役割を果たしています。これらの機能の発現には、金属材料と同様にセラミックス内部の μm から nm のオーダーの微構造や原子の並び方・繋がり方が鍵を握っています。結晶質材料の微構造を図1に模式的に示します。

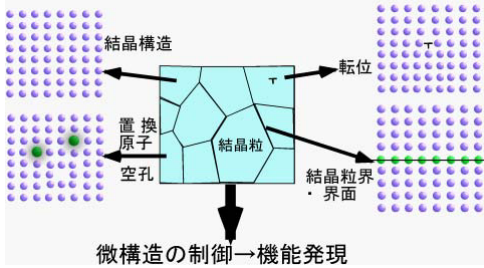


図1) 結晶材料の微構造の模式図。一例として置換原子、空孔、転位、粒界・界面を示しました。

原子レベルで観ると原子が抜けていたり、並び方の規則性が乱れていた、あるいは構造や化学的に異なる微細な領域が生成していたり、不完全な格子欠陥を持った構造になっています。これらの格子欠陥は結晶格子や原子・電子の状態・性質を変えてしまうため、セラミックスの機能性に性質に大きな影響を及ぼします。例えば局所的に電子状態が変化して、電気的に絶縁体のセラミックスが金属や半導体のように電気を流したり、着色するようになったりと興味深い特性を発現することがあります。また、セラミックスとして様々な形態があり、図2に示すように焼結体、単結晶、薄膜などが挙げられます。近年ではセラミックス単体の機能を向上させるだけでなく、二種類以上のセラミックスや、セラミックスと金属・半導体などの異種材料とヘテロ接合することによって創出されるナノ構造やナノ界面機能が注目されています。よって、原子レベルで微細構造や電子構造を直接観測できればセラミックス材料の様々な機能発現のメカニズムが解明され、材料設計・開発の指針が見えて来ると期待できます。

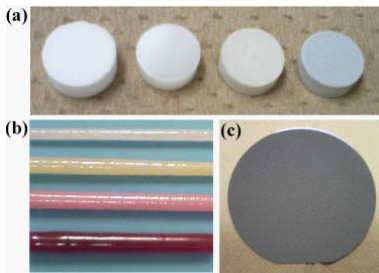


図2) セラミックスの様々な形態。(a)焼結体、(b)単結晶、(c)薄膜(Siウエハ上)。

では、実際にどうすれば微細構造や電子構造を観られるのでしょうか。ここではセラミック薄膜における実際の観察例を見てみましょう。構造材料、燃料電池、酸素センサ、半導体絶縁膜など様々な用途に用いられるYSZ(ZrO_2 に Y_2O_3 を固溶したセラミックス)と、光学用研磨剤、触媒や燃料電池などに用いられる CeO_2 の接合界面の微構造について触れたいと思います。図3は CeO_2 と Y_2O_3 安定化 ZrO_2 (YSZ)を直接接合した界面近傍の原子配列を示しています。ここでは、これら2種類の材料を原子レベルで直接接合した積層構造を調べてみます。まず、図3(a)に注目してみますと、接合界面を挟んで四角の点線で囲った領域の CeO_2 間、YSZ間には、接合界面からYSZ側に1枚余分な原子列が存在して界面ところで結合がとぎれていくことが分かります。このような原子配列の不完全性は(刃状)転位と呼ばれる格子欠陥です。もう少し広い視野を観察しますと、この刃状転位が CeO_2 /YSZ界面に沿っておよそ18原子列の間隔(約3.5nm)で配列しています。この刃状転位の成因は、 CeO_2 とYSZの単位格子サイズ(または原子の間隔)の違いにあります。室温では CeO_2 は0.541nm、YSZは0.514nmの格子定数の立方晶系(立方体)の単位格子を持つ螢石型構造となります。これらの結晶が方位をそろえて界面で接合しますと、格子定数つまり原子間隔に約5%のミスマッチが生じます。これを解消するには、接合界面に沿ってYSZが伸びるか CeO_2 が縮む必要があります。金属材料と異なり、セラミックスにとって5%の歪みは極めて大きな弾性エネルギーとなって図3(b-1)のように結晶全体に蓄積されますが、室温では転位の運動が殆ど起こらないため一般的に0.5%程度の歪みで結合が破断して破壊してしまいます。そのため図3(b-2)の模式図の様にセラミックスが自ら界面の結合を切断して(刃状)転位を作り、1原子近傍を局所的に歪ませることにより接合界面に沿って CeO_2 とYSZの単位格子の整合性をとりながら歪みを解消します。界面に存在するこの様な転位をミスフィット転位と呼びます。

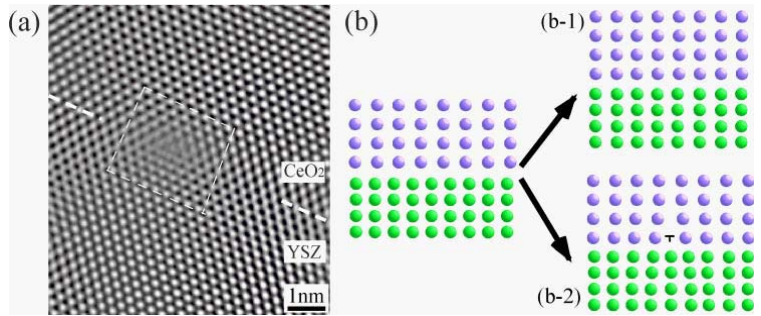


図3) 半整合界面を持つ CeO_2 /YSZ界面近傍の格子像。(a)1つのミスフィット転位周辺の格子像、(b)ミスフィット転位発生の模式図。

ここまでは異種結晶の接合界面構造について観てきました。しかし、透過型電子顕微鏡は他の顕微鏡と異なって、単に構造を観られるだけではなく、原子スケールの空間分解能で組成や電子状態を調べることもできるのです。図4(a)は CeO_2 と半導体Siを接合した界面付近の高分解能TEM像です。しかし、界面にはコントラストの異なる2つの層が各々2nm程度存在しています。像観察だけではこれがどのような物質なのか断定できません。そこで、電子ビームを約1nm ϕ に絞って図4(a)の領域A、B、Cから発生した特性X線による組成分析を行ってみますと、図4(c)に示す様に横軸を特性X線の励起エネルギー(keV)として特性X線強度のエネルギー分散スペクトルが得られます。この結果から、領域AはCeとOからなる酸化セリウム、領域BもCeとOからなる酸化セリウム、領域CはSiとOからなるSi酸化膜であることが分かりました。ところで、同じ酸化セリウムなのに領域A、Bのように異なる層として見えるのはなぜでしょうか。領域A、Bにおいて電子エネルギー損失分光スペクトル(EELS)を測定し、試料を透過した電子が試料中で失ったエネルギーを解析してみますと、横軸を損失エネルギー(eV)として図4(b)のスペクトルが得られます。ここでCe M4,M5という記号はCeのM殻に存在する2種類のエネルギー準位に分裂した3d軌道を意味します。つまり、入射電子が酸化セリウム中を透過している間に酸化セリウムによって非弾性散乱されて、Ce3d軌道の電子がより高いエネルギー準位に存在する非占有状態の(からっぽの)p軌道またはf軌道に励起されます。その励起に要するエネルギーに相当する大きさのエネルギーを入射電子が損失するわけです。よって、図4(b)においてCe M4,M5ピーク強度比M5/M4強度比が、領域Aでは領域Bと比較して逆転して小さくなっていることや、領域AB間で約4.7eVのケミカルシフトが認められます。これらの違いは、Ce3d軌道の占有電子数やCe原子核との結合エネルギーが変化していることを意味しており、領域Aでは4価の CeO_2 、領域Bでは3価の Ce_2O_3 であることを示しています。つまり、高温で CeO_2 とSiを接合させると接合界面数nmの範囲で CeO_2 が Ce_2O_3 に還元され酸素を放出し、Siが酸化されて SiO_2 に変化する酸化還元反応が数nmの領域で起こっていることが分かります。

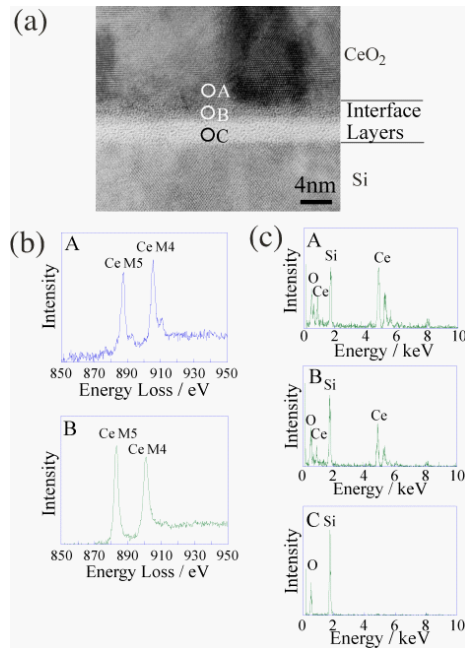


図4) (a) CeO_2 /Si 接合界面の格子像。 CeO_2 /Si界面にはコントラストの異なる2つの層が存在する。(b) (a)の領域A、BにおけるCe M4,M5 エッジのEELSスペクトル。(c) (a)の領域A、B、CにおけるX線スペクトル(EDS)。

最後に、本稿ではセラミックスと半導体のヘテロ接合を一例として、材料開発における電子顕微鏡と関連する分析技術の有効性の一端を紹介しました。最新の分析電子顕微鏡では、他にも元素マッピング、電子線ホログラフィーによる磁場観察、3次元トモグラフィーによる3次元構造評価、結晶化・相転移・析出挙動のその場観察など多様な分析・解析が可能となり、新材料開発において益々大きな貢献が期待されます。電子顕微鏡による材料分析にご興味のある方はお気軽にご相談下さい。

トピックス

大阪センター教官が各賞を受賞

大阪センター教官が下記のとおり各賞を受賞されました。

【受賞者】応用構造材料研究分野 宮本吾郎助教・米本篤志・田中佑允・牧正志・古原忠教授
 【題目】Microstructure and Growth Kinetics of Nitrided Zone in Plasma-nitrided Fe-Cr Alloys
 【受賞名】澤村論文賞
 【授与組織】社団法人 日本鉄鋼協会

【受賞者】新素材創製分野 水越克彰助教
 【題目】磁場による分離・回収が可能な環境調和型貴金属・磁性体複合ナノ触媒の開発
 【受賞名】第88春季年会(2008)優秀講演賞(産業)
 【授与組織】社団法人 日本化学会

【受賞者】新素材創製分野 正橋直哉教授
 【題目】Fe-Al合金を利用した高機能ハイブリッドクラッド加工材の創製
 【受賞名】第6回助成研究優秀賞
 【授与組織】財団法人 天田金属加工機械技術振興財団



天田金属加工機械技術振興財団
 第6回助成研究優秀賞授賞式
 (平成20年5月24日、日本大学)

イベントスケジュール

第6回/第7回ものづくり基礎講座の報告

さる、4月24日(木)に「光触媒材料の魅力」をテーマに「第6回ものづくり基礎講座」が、また5月14日(水)に「鉄鋼の表面改質技術の動向」をテーマに「第7回ものづくり基礎講座」が、それぞれクリエイションコア東大阪にて開催されました。企業と大学から各一名の講師をお招きし、テーマに順ずる最新の情報をご講演頂きました。両講座とも定員を超過する申し込みがあり、活発な質疑応答が行われ、盛況に終えることができました。大阪センターでは引き続き皆さんに興味を持っていただけるテーマを選び基礎講座を開催する予定です。

金属材料研究所夏期講習会を大阪にて開催

きたる、7月30日(水)から8月1日(金)に、クリエイションコア東大阪にて金属材料研究所第78回夏期講習会を開催します。毎年夏に仙台で開催される講習会ですが、本年は大阪府をはじめ関西の参加希望者が受講しやすいように、大阪府や大阪府立大学をはじめとした各組織の協力のもと、初めて大阪で開催します。7名の金属材料研究所教授による、各分野の最先端の材料研究の紹介を主体とした講義をはじめ、金属材料研究所大阪センター、大阪府立大学金属系新素材研究センター、大阪府立産業技術総合研究所、そして府内中小企業の見学を行います。詳細は下記のURLをご覧ください。

<http://www.imr.tohoku.ac.jp/jpn/event/kouen/summersemi78.html>

金研大阪センター News

●国際京都国際会館において内閣府等が主催する第7回産学官連絡会議が6月14日～15日に開催され、産学官連携を推進している本大阪センターも出展いたしました。出展280団体、参加者4千人の比較的大規模な展示会の中、西村内閣府大臣政務官をはじめとして多数の方々にご来客頂き、我々の活動を広く紹介するとともに、諸方面へ連携の足がかりを得ることができました。



第7回産学官連携推進会議会場(国立京都国際会館)
 網谷健児助教(左)

●大阪センター新素材創製分野グループ(正橋研究室)と大阪府立大学金属系新素材研究センターは、株式会社テグ(東大阪市)との共同研究の成果として、「光触媒活性、親水性、吸水性に優れた高機能ルチル型二酸化チタンに成功」と題した報道発表(6月30日)を行いました。詳細は平成20年9月23日から25日に熊本大学にて開催される日本金属学会の秋季講演大会、ならびに平成20年9月23日から26日に名古屋大学にて開催される触媒学会の触媒討論会にて発表する予定です。

編集後記

現在アメリカでのマルテンサイト変態に関する国際会議の出張中に本編集後記を書いています。本会議はマルテンサイト変態の科学と応用について議論を行うもので、1976年に日本で第1回目が開催されて以来12回を数えています。毎回数百人が集まり何十年も議論を活発に続けられるのは、マルテンサイトが高強度 / 高硬度鋼や形状記憶 / 超弾性材料として使われているからに他なりません。改めて「使われてこそ材料」と強く感じています。

さて今年度に入ってセンターの活動実績も外から見てもはっきりした形になってきたように思います。今月末には金属材料研究所夏期講習会がクリエイション・コア東大阪で開催されます。

これからもメンバー一同皆さんと協力して活発に活動していきたいと思っています。

応用構造材料分野 教授 古原 忠



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 大阪府堺市中央区学園町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 大阪府東大阪市荒北50-5 (南館2F-2207室)
 TEL/FAX 06-4708-3550

