

NRIM NEWS

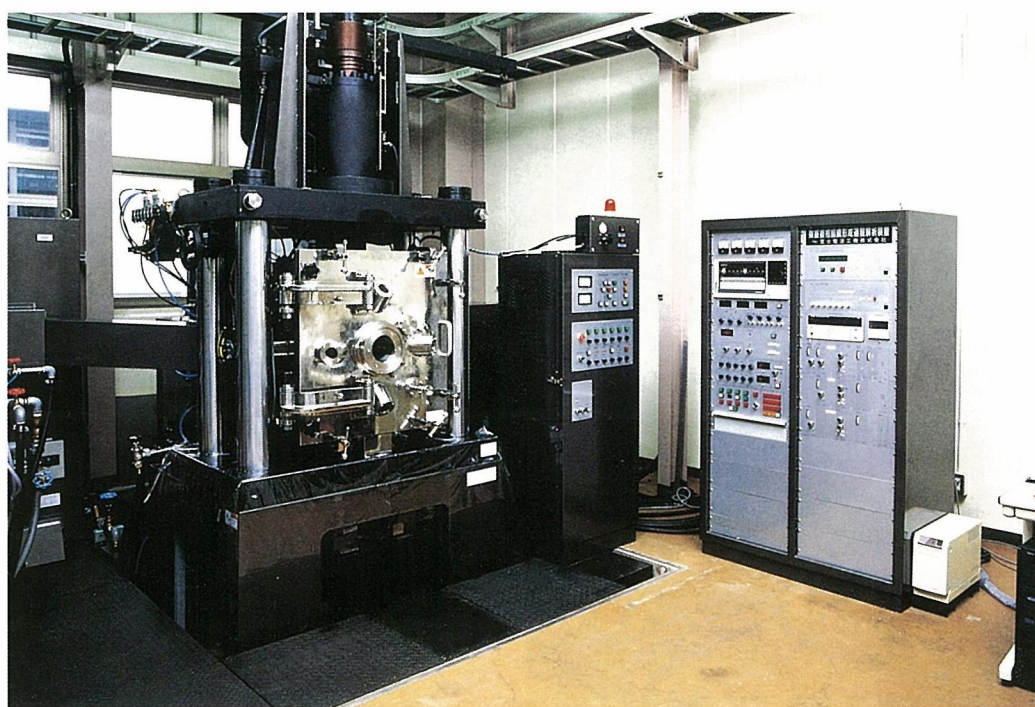
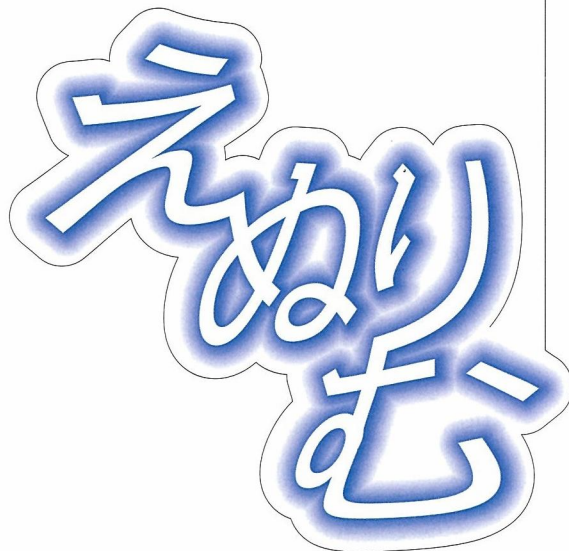


科学技術庁 金属材料技術研究所

National Research Institute for Metals

研究最先端

- 「酸素鋼」で鉄材料に新しい領域を開く
- 強制帯電による粒子複合化
- 高周波プラズマにより合成した酸化チタン超微粒子の光触媒活性

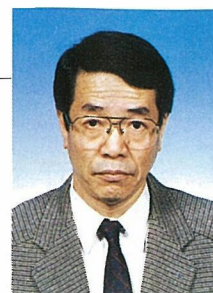


11

1998 NOVEMBER

「酸素鋼」で鉄材料に 新しい領域を開く

—純鉄粉末を原料に、酸化物分散・微細粒組織で
延性に富む800MPa級鉄材料の創製に成功—



材料創製ステーション
太田口 稔

フロンティア構造材料研究センターでは、強度2倍寿命2倍の世紀構造材料（超鉄鋼材料）の実現のための研究を進めています。今回、鉄と酸素を主成分とした鉄粉を原料にして、酸化物が均一に分散した超微細粒組織の試料（直径11mm、長さ650mm）を作成する技術を開発し、強度800MPa級で延性に富む材料を超微細複相組織で実現するという設計指針の正しさを実証しました。この素材は加工も容易であり、「炭素鋼」に加えて「酸素鋼」という新しい鉄材料の領域を開く可能性を秘めています。

研究の成果

構造材料の従来の知見では、高強度化すると延性が低下し、フェライト組織鋼では600MPa以上で延性が顕著に乏しくなることが、高強度フェライト鋼の実用化の一つのネックとなっています。

本研究では、延性の中でも特に改善が困難な引張試験における「一様のび」を高強度フェライト鋼でも確保するための材料設計として、

- a) 結晶粒の大きさを $1\mu\text{m}$ 以下にして強度を2倍化し、かつ
- b) 微細な酸化物を均一に分散し、変形による内部ひずみの蓄積を高め、「一様のび」を保持するという基本コンセプトを立てました。

その実証を試みるために、コンセプトに基づく金属組織を持ち、引張試験が可能な大きさの試料を作成する技術を粉末冶金を利用してまず開発しました。得られた試料（図1）を用いて、引張強さ850MPaで一様のび7%の良好な強度－延性 balan

スが達成できることを確かめて、コンセプトの正しさを実証しました。従来、この強度水準のフェライト鋼で5%以上の一様伸びを実現した例にはありません。

また、このような組織は加熱にも比較的安定で、700度までは加熱による軟化が小さいことを推測できる結果を得ました。これは、溶接施工の際の微細組織の安定性、火災時などにおける構造物の安定性に大きく寄与することが期待されます。

曲げ加工、ネジ加工なども容易にできることも確かめました（図2）。

製造方法

鉄粉末を用いて超微細粒組織を創製し高強度鉄を作る研究は近年盛んになっています。しかし、その多くは薄板や線材に限られ本研究の目的と必ずしも合っていない。そこで、本研究においては、溝ロール加工を利用し、最低でも10mm径の丸棒の大型化試料を得ることのできる方法を新たに考案しました（図3）。

具体的実験手順

- 1) 原料粉（O:0.18、C:0.002、Si:0.02、Mn:0.16mass%、Fe:残）を、所定の硬さまで、機械ミリングします。
- 2) 硬化粉を真空封缶して700度に加熱し、そのまま溝ロールで所定の径の棒材に加工します。
- 3) 最終的に350gの粉から、11mm径、650mm長さの棒状試料が製造できます（図4）。

本製造方法の特徴

以下の点で、粉末の固化成形が従来より

容易になります。

- 1) 固化成形加工温度が高く、変形が容易
機械ミリングした粉を固化成形する場合、従来は硬くした粉の軟化を防ぐため、また、微細組織の粗大化を抑えるなどのために、室温近傍で行うことが指向されてきたが、700度でも目的とする微細組織を得ることができるので、高温で加工する分、変形が容易になります。

2) HIP処理の省略

充填密度を100%にするために、従来は高温で静水圧圧縮するHIP処理が行われてきたが、本方法ではこの処理を省略しても、十分に充填度

は上がります。

今後の展望

本成果は、超微細複相組織の基本コンセプトが、一般溶接構造用鋼の高強度化に適合したことを示しており、今後、超微細フェライトパーライト鋼に具体的に適用していきます。それによって、軟鋼組成の鋼で溶接容易で、強度が2倍である上に、延性も良好な鋼を提供できることになります。

また、本研究では、従来、炭素鋼と呼ばれるように、鉄鋼は鉄と炭素の合金を基礎としてきましたが、今後、鉄と酸素の合金、すなわち、酸素鋼と呼ぶべき新しい鉄材料の分野を開拓できる可能性も示しています。これは、本プロジェクトの派生的な成果ではありますが、応用、実用化を念頭に置いた研究開発の対象となり得る性質を示しています。

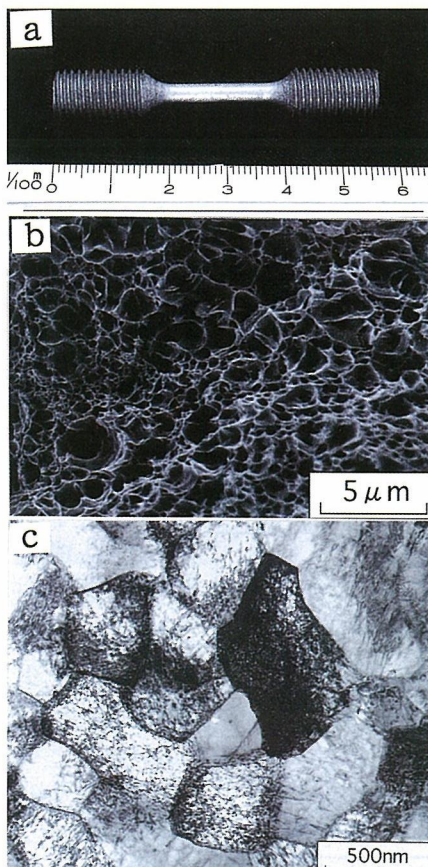


図1 a) 引張試験（片平行部16mm、直径3.5mm）
b) 引張破断面のSEM写真（延性的な破壊様式）
c) 内部微視組織のTEM写真（フェライト主体の微視複相組織）

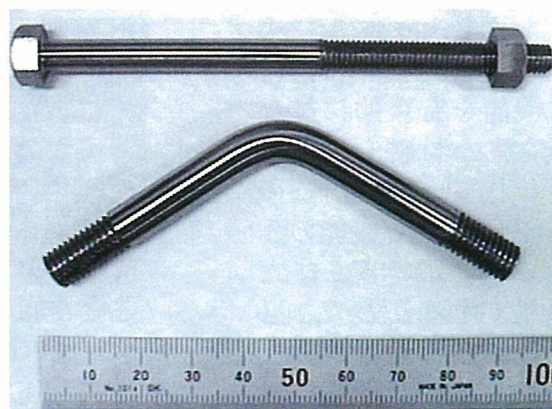


図2 酸素鋼で製作したボルト、ナット

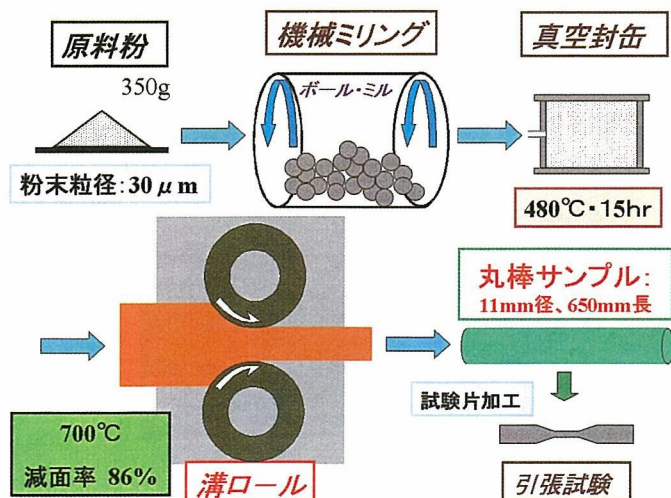
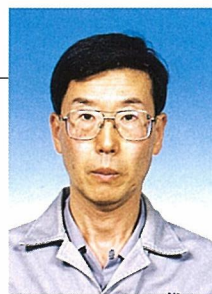


図3 酸素鋼の製造方法

強制帯電による 粒子複合化

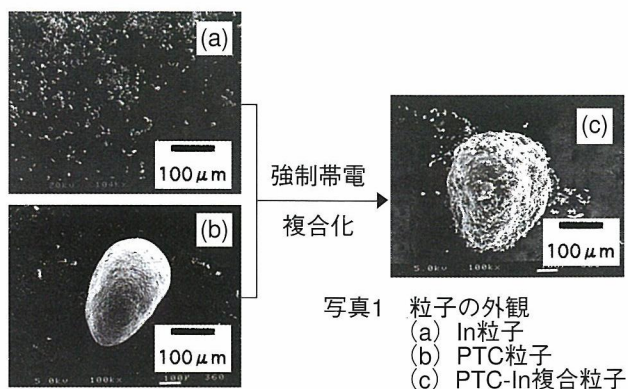
—「粒子アセンブル」による多機能材料創製の一つの試み—



第5研究グループ
檀 武弘

どのような物質もなんらかの特性を持っており、これらを材料として用いる時それらの特性が機能として利用されることは良く知られているところです。また、物質はこのような特性を少なくとも一つ、あるいは複数個持つことも多々あります。そこで、金材技研ではこれらの物質を粉体粒子の形で用い、数種類の粒子を規則正しく並べる（私たちはこれを「粒子アセンブル」と呼んでいます。）ことにより、それぞれの機能、およびアセンブルにより新たに生まれた機能を併せ持つ新材料、将来的にはこれらの機能を有機的に結びつけたインテリジェントな材料を創製しようとする研究が行われています。この「概念」に基づけば、必要とする機能のみを任意に組み合わせることができ、また粒径を可能な限り小さくすることで、必要とする多機能材料の極小化が可能となります。この研究テーマの下で数多くの手法が試みられていますが、そのうちのひとつがここに紹介する「強制帯電処理による粒子複合化技術」です。

二種類の粒子を単純混合すると、ある種の組み合わせでは規則的で形の整った複合粒子がきわめて容易にできあがること



があります。しかし、どのような組み合わせでもこのような結果が得られるわけではなく、特定の条件が満たされる特殊な組み合わせに限られることが分かっています。

そこで、いかなる条件下でも希望する組み合わせの複合粒子が確実に得られる普遍的な方法が望まれます。ここではそのための有望な手法のひとつとして「強制帯電処理法」が選ばれました。この方法では二種類の粒子が互いに逆極性に強制帯電させられ、その間に働くクーロン力により複合粒子が創製されます。

まず最初に、粒子種として、数百 μm の粒径を持つ半導体化BaTiO₃粒子（この粒子はある温度以上で電気抵抗が急激に増大するというPTC(R)特性を持っています。ここでは以下PTC粒子と呼びます。）と20 μm 以下の粒径のIn粒子を選び、この方法を適用した結果を例として示します（写真1参照）。作製されたPTC-In複合粒子から成る充填体の抵抗は、図1に示すように

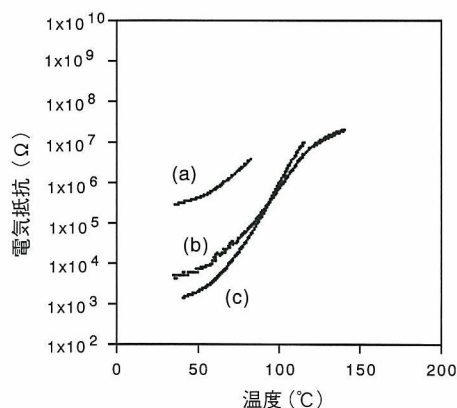


図1 充填体のPTC特性
a) PTC粒子充填体
b) 複合粒子充填体
c) PTC焼結体ディスク

PTC粒子のみから成る充填体の抵抗に比し二桁以上低く、従来実用材料として使用されているPTCバルク焼結体に近い抵抗を示しました。この複合粒子で

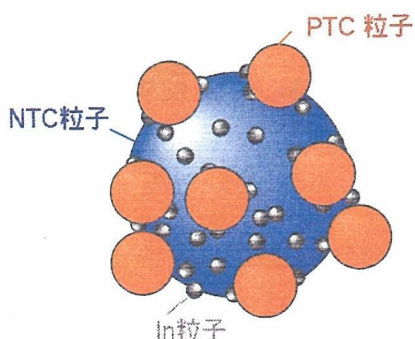


図2 複合粒子の模式図

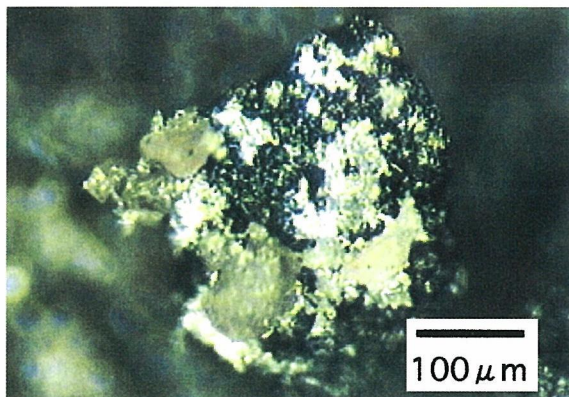


写真2 充填体分解後のPTC-NTC-In複合粒子の外観

は、PTC粒子とIn粒子の接触面における電気的特性、とりわけ電気抵抗が大きな役割をはたしています。PTC粒子間におけるIn粒子の存在は、Inの高い変形能によるPTC/In接触面の面積の増加と、この接触面で半導体/金属接合特有の高抵抗の障壁が形成されることがないため、接触面の電気抵抗を低下させていると考えられます。また、半導体化BaTiO₃焼結体ディスク面にInを真空蒸着した試料を作製し、この界面の電気的特性を詳しく調べたところ非常に電気抵抗率が低いことを確認しました。この事実は上記PTC/In接触面の電気抵抗をさらに低くできることを示唆しています。この複合粒子を充填体として使用すると、従来の機能に加えて、構成単位が粒子であるため任意の形状を付与できるという新しい機能を持ったPTC材料としての利用が期待されます。また固定化できればこの複合粒子を溶媒に懸濁

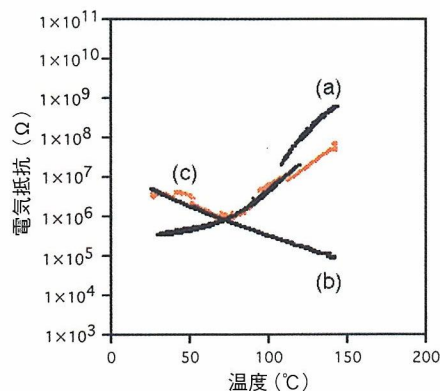


図3 粒子充填体の温度-抵抗曲線

- a) PTC-In複合粒子
- b) NTC-In複合粒子
- c) PTC-NTC-In複合粒子

させることにより、塗膜材料としての用途が開け、大面積の面状ヒータが実用化されるものと考えています。

もう一つの例を示しましょう。一般に装置は電源を投入した時大きな電流が流れますがこれを抑制し、一方故障

など何らかの理由で過電流が流れた時は電流を遮断する素子が必要とされます。温度が上がると電気抵抗が低下する特性（NTC特性と呼んでいます）をもつ物質からなる粒子と、これと全く逆の、温度が上がると急激に電気抵抗が増大する粒子（上記PTC粒子）に、この複合化技術を適用すると、このような素子が比較的容易に作製出来ます。複合粒子の構造は模式的に示すと図2のようになります。写真2は充填体を分解した際の、一部付着粒子の剥離した複合粒子の外観ですが、黒い部分がNTC粒子、茶色の部分がPTC粒子、白い部分がIn粒子で、In粒子を介してNTC粒子とPTC粒子が複合化していることが分かります。図3は温度に対して電気抵抗がどのように変化するかを示したのですが、NTC特性とPTC特性が重畳されV型を示すことが分かります。

以上の例に述べたごとく、必要とする機能のみを自由に組み合わせることが可能で、「強制帯電処理による粒子複合化技術」は粒子アSEMBルによる多機能材料創製の有力な一手法と考えられます。

今後解決すべき課題としては、複合粒子の固定化、帯電量の制御、複合形態の制御、適用粒径下限の拡大、複合化過程の連続化などが挙げられます。

高周波プラズマにより 合成した酸化チタン 超微粒子の光触媒活性



プロセス制御研究部
大野 悟

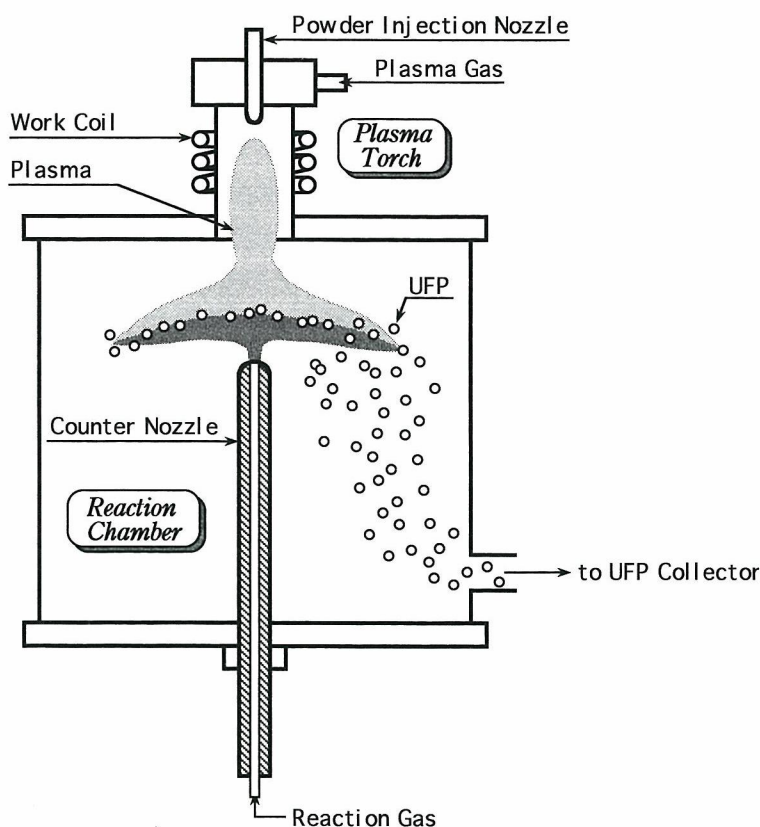


図 1

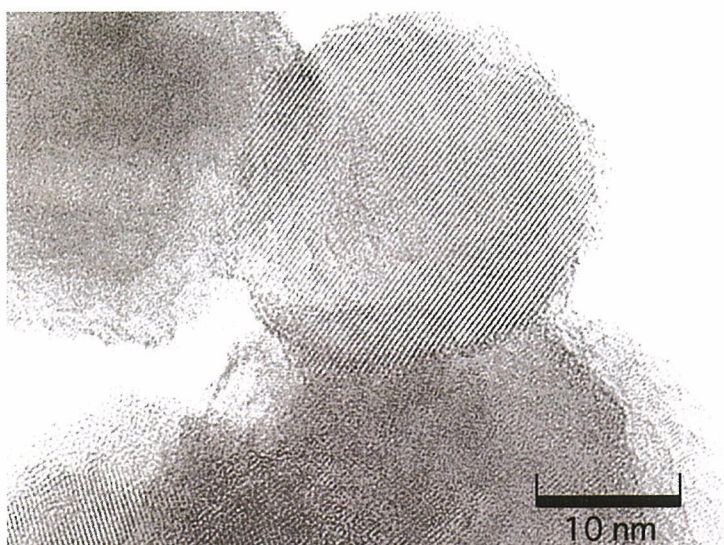


図 2

本格的な光技術の時代と目される21世紀を前に、近年、光子を情報とエネルギーの担い手とする多種多様な技術の開発が進められています。光触媒はこのような光技術の一翼を担う物質であり、殺菌・抗菌、空気・水浄化、人工光合成、医療、防汚・防曇など、数多くの分野への応用が期待されています。ここでとくに、究極のクリーンエネルギーである太陽光を利用して植物の光合成と同様に太陽エネルギーを直接化学エネルギーに変換する人工光合成（主として水の光分解）は、ソフトエネルギー開発の新しいホープとして注目を集めています。このような人工光合成に適用される光触媒としては、酸化チタンが最も有望な物質として研究が進められていますが、その触媒粒子表面を制御する（電子・正孔の再結合中心となる欠陥を少なくする）ことにより、触媒活性のより一層の向上が期待できます。

我々は、熱プラズマを利用した超微粒子の合成とその機能評価に関する研究の一環として、高周波熱プラズマCVD法によれば高純度でしかも結晶性の高い酸化物超微粒子を容易に合成できることに着目し、同法による酸化チタン超微粒子の合成とその光触媒活性について検討を進めています。この高周波熱プラズマCVD装置では、図1に示したように、高周波プラズマに対向してカウンターノズルが設けられており、プラズマ中で生成した金属チタン蒸気はプラ

ズマ尾炎部でカウンターノズルから供給される反応ガス（酸素）と反応し、酸化チタン超微粒子を形成するように構成されています。このように反応ガスをカウンターノズルから供給することにより、高周波プラズマの安定性を確保できると同時に、ノズル先端位置や反応ガスの組成・流量を変化させることにより超微粒子の粒径や組成を制御することができるという特徴があります。

この方法によって合成される酸化チタン超微粒子は、ルチル相とアナターゼ相の混合組成となりますが、図2の透過電子顕微鏡写真に見られるように、個々の粒子はほぼ単結晶となっており、ルチル粒子とアナターゼ粒子の混合超微粉であることがわかります。また、得られた酸化チタン超微粒子の単位面積当りの吸着水酸基量（ブリッジ水酸基+ターミナル水酸基）は、ルチル相の増大とともに急激に

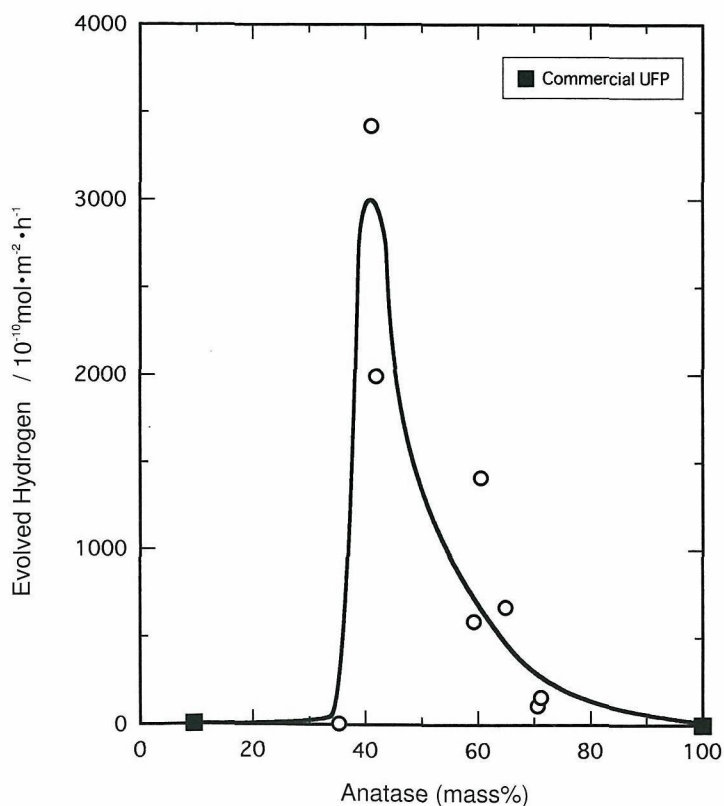


図 3

減少する傾向が認められましたが、これはプラズマ尾炎部の高温下で生成するルチル粒子の表面欠陥が極めて少ないことを反映したものと考えられ、熱プラズマCVD法の特徴とも言えます。

図3は、得られた酸化チタン超微粒子を水の光分解用触媒に適用した際における水素発生量（触媒単位面積当り）と超微粒子のアナターゼ組成との関係を示したものです。なお、この測定では、被分解液としては5mass%NaOH水溶液を、光源としては太陽光スペクトルに近似した特性を持つ100Wの人工太陽灯（照射エネルギーは波長365nmにおいて約100J/m²：照射面積3×10⁻⁴m²）をそれぞれ使用しています。同図に見られるように、酸化チタン超微粒子の光触媒活性は、超微粒子中のアナターゼ相の減少とともに急激に増大し、アナターゼ含有量が約40mass%付近で極大に達しています。このような光触

媒活性の組成依存性は、得られた超微粒子の結晶性や表面欠陥量の大小とともに、超微粒子中のルチル粒子とアナターゼ粒子の接触による一種の複合効果に基づくものと考えられます。また、上述の極大値は、市販の光触媒用酸化チタン（図中■印）よりも約1000倍以上の値となっており、高周波熱プラズマCVDにより合成した酸化チタン超微粒子が優れた光触媒となり得ることを示唆するものと言えます。

以上は、熱プラズマCVD法により合成した超微粒子の有する特性の一端を示したのですが、この他にも、このような熱プラズマの有する超高温の反応場を利用することにより通常の化学的合成法では得難い特異な形態や性質をもった超微粒子・物質系を創製することも可能性であり、今後更なる発展が期待されます。

受賞 Congratulations!

日本金属学会論文賞

鈴木 裕、荒木 弘、野田哲二

1997年度において、金属学会誌または欧文誌に発表された論文中、「赤外レーザー照射によるSi同位体の濃縮」を特に優秀なものと認められ、上記の賞を受けた。

日本金属学会奨励賞

長谷正司

金属材料ならびに関連分野における新進の研究者として業績を挙げている将来性を期待され、上記の賞を受けた。

日本金属学会奨励賞

有沢俊一

金属材料ならびに関連分野における新進の研究者として業績を挙げている将来性を期待され、上記の賞を受けた。

日本金属学会奨励賞

阿部英司

金属材料ならびに関連分野における新進の研究者として業績を挙げている将来性を期待され、上記の賞を受けた。

お知らせ

第3回超鉄鋼ワークショップ「超鉄鋼材料実現への期待と課題」

1. 開催日時：平成10年12月3日(木) 10:00~17:15
4日(金) 9:00~15:00
2. 場 所：科学技術庁 金属材料技術研究所(つくば市千現1-2-1)
3. 参 加 費：無料。但し、懇談会は会費制。
4. 申し込み：当日会場受付(懇談会出席希望の方は下記FAXにて11月20日(金)までにご連絡下さい。)
5. 問い合わせ先：金属材料技術研究所 フロンティア構造材料研究センター 業務室
TEL:0298-59-2210, FAX:0298-59-2213 ホームページ：<http://www.nrim.go.jp>

表紙説明

鉄鋼組織の超微細化に挑む25ton圧延鍛造シミュレータ

■編集後記

秋も深まり、研究所の木々も色づき始めました。現在、当研究所内に建設中であり、超鉄鋼材料研究の中心となるフロンティア構造材料研究棟も外観が出来てきました。完成は草木が芽を出すのと同じ時期とのこと待ち遠しいかぎりです。

発行所 科学技術庁金属材料技術研究所
〒305-0047 茨城県つくば市千現1-2-1
TEL.(0298)59-2045 FAX.(0298)59-2049
ホームページ <http://www.nrim.go.jp>

通巻 第480号 平成10年11月発行
編集兼発行人 細川洋治
印刷所 前田印刷株式会社