

NIRIN



# 名古屋工業研究所

1999 7 No.568



## 高速超塑性技術の開発

- 省エネルギー・低環境負荷型加工技術を指向して -

材料プロセス部長 朝比奈 正

材料に必要な形態と機能を付与し、製品化する加工技術は、20世紀において長足な進歩を遂げ、鑄造、焼結、切削、塑性加工等それぞれの技術分野で、今や先人の努力を集めた高度技術となっている。しかし、21世紀を間近にひかえた近年、人類は地球環境への負荷低減といった、これまで経験してこなかった新たな観点での技術開発を求められるようになってきた。もちろん従来型技術を、より省エネルギーが達成される上、排出物のさらに少ない技術へと転換していく研究開発も、今後の科学技術における重要な課題である。

理想的な材料においては、例えば構造材料を例にとると、加工工程ではゼロに近い低エネルギーで自由に加工できる上に、使用状況下では高強度、無変形、無疲労で無限の寿命をもつことが要求される。しかし、実際の材料でこれを実現することは不可能である。材料の強度は有限な上、高強度材は難加工性になりがちである。また、製品寿命のほうが先に来る場合も多いが、材料自体にも寿命が存在する。材料（製品）寿命が有限である以上、材料のリサイクル性をさらに重要視していくべきである。

金属系材料は、高分子系材料やセラミックス系材料に比べて、そのリサイクル性の高さで最大の優位性を有するものである。その原料化技術や加工技術における生産性や機能付与性を伸長させていけば、今後の材料としてさらに大きな展開が期待できる。特に、マグネシウム、アルミニウム、チタニウム等の軽量金属材料は、航空宇宙分野や可搬型機器に使用される際の省エネルギー性の観点から、さらなる研究開発努力が要請されている。こうした軽量金属材料は、金属化にかなりのエネルギーを必要とするものの、一度金属となってしまうと、そのリサイクルにおける原料化や再利用化に要するエネルギーは極めて小さくて済むものである。

近年、ポータブルのパソコンやビデオカメラにマグネシウム合金が多用され、自動車部品にもアルミニウム部材やマグネシウム部材の利用が増大していることは周知の通りである。こうした部材には高い強度が要求され、難加工性材料とならざるを得ないことばかりでなく、その多くはダイキャストや半溶融成型で作製されているため、どうしても薄肉部材の形成に難点があった。こうした薄肉材の加工に優れた技術としてプレス加工や鍛造技術があるが、適用材料が難成形性であるため、なかなか成形欠陥を回避できない状況にある。

そのため、材料組織の高度な制御に基づいて、薄板の圧延加工や鍛造加工に匹敵する加工速度のもとで塑性加工により部材成型を行う技術、すなわち高速超塑性技術が注目されている。従来の超塑性加工は、ガスや液圧によるブロー成型を主とするものであり、板材をゆっくりとしたひずみ速度で型に押しつけて成型するものであった。一方、高速超塑性は毎秒 $10^{-2}$ 以上の高ひずみ速度で大変形を発現させる新しい技術である。その変形機構は従来の超塑性とは異なると考えられており、その発現メカニズムについても今後の究明が待たれる。

当所材料プロセス部においては、アルミニウム基やマグネシウム基の軽量金属系材料の高速超塑性成形技術を確立するため、材料要素技術、製造プロセス技術や最適超塑性発現条件の探求等の研究を行ってきた。さらに平成11年度からは、工業技術院産業科学技術研究開発制度の先導調査研究「高速超塑性」の中核をなすべく、通商産業省基礎産業局非鉄金属課や新エネルギー・産業技術総合開発機構の委託を受けて研究開発を行う企業や大学と連携して、高速超塑性の研究開発に取り組み、21世紀を指向した省エネルギー・低環境負荷型の新しい加工技術・産業基盤技術として確立していく予定である。

# 純アルミニウムの高速超塑性

材料プロセス部複合材料研究室 今井恒道

軽量金属系複合材料等に発現する高速超塑性は、難加工性材料の効率的なネットシェイプ成形を実現すると共に、省資源、省エネルギー、リサイクル性に優れた加工を可能にするものである。そのため、航空宇宙分野の構造物、自動車等の高温機械部品、半導体など電子機器への利用促進が期待されている。

材料プロセス部複合材料研究室では、アルミニウム基やマグネシウム基複合材料等の軽量金属系複合材料の高速超塑性成形技術を確立するため、複合材料の材料要素の効果の解明、実用的製造プロセスや加工熱処理法や最適超塑性成形条件探求等の研究を行っている。

従来の超塑性は毎秒 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ 程度のゆっくりしたひずみ速度で生ずる現象として知られているが、高速超塑性は毎秒 $10^{-2}$ 以上の高ひずみ速度で発現し、薄板の圧延加工や鍛造加工に匹敵する加工速度をもつものであり、その変形機構は従来の低速超塑性とは異なると考えられる。高速超塑性の変形機構に影響する因子としては、主に、マトリクス特性（その結晶粒径や合金成分）、強化材料特性（種類、体積含有率、寸法等）及び界面特性（構造や化学成分）が考えられる。一般に、マトリクスの合金成分は界面に偏析し、また高速超塑性はしばしば、マトリクスの固相温度付近で生ずるので、界面に部分的に液相が存在する時、あるいは部分的液相界面滑りが高速超塑性の高速化に影響すると言われてきた。しかし、界面構造はマトリクスと強化材料の間の反応性等により影響され、高速超塑性に対する微視的組織の影響は複雑である。従って高速超塑性の変形機構を明らかにするには、出来るだけ単純な微視的組織の材料を用い、各種影響因子を系統的に変化させ、メソスコピックな視点で界面を組織制御し、高速超塑性の影響因子や変形機構を検討することが重要である。

そこで、影響因子をできる限り少なくして高速超塑性変形機構を明確化するために、合金成分の影響を排除した純アルミニウム単体金属について、以下の加工プロセスを経ることによって高速超塑性の発現を試みると同時に、その微構造について検討した。

図1は、純アルミニウム（1N90）単体の超塑性特性を示す。1N90は99.9%以上の純度を持つ純アルミニウム粉末であり、これをホット・プレスで焼結後、押出温度500℃、押出比44で押出後、630℃で圧延加工を行った後所定の温度で引張り試験を行った。図1に示すように、620℃において、歪速度 $0.012\text{s}^{-1}$ で最大伸び500%以上の高速超塑性が発現

した。粉末冶金法では、アルミニウム粉末表面には酸化膜が不可避であり、加工熱処理中に微細なアルミナ粒子として分散する。このアルミナ粒子が、1N90の高温変形中における結晶粒径の粗大化を抑制し、組織を微細化する効果が有ると考えられる。

最大伸びが得られた試料を、試験後にTEM観察した組織を図2に示す。1N90の高傾角粒界の結晶粒径が $10 \sim 20 \mu\text{m}$ であり、その内部に、 $0.3 \sim 0.6 \mu\text{m}$ の低傾角粒界の結晶粒が存在している。 $10 \sim 20 \mu\text{m}$ の高傾角粒界の結晶粒は高速超塑性を生じさせるにはやや大きいため、 $0.3 \sim 0.6 \mu\text{m}$ のサブグレインが高速超塑性の高速化に関わっていると考えられる。このことは、高傾角粒界の結晶粒と共に、その粒界近傍のサブグレインも高速超塑性に影響することを指摘する最近の研究と一致する。今後は、純アルミニウム系複合材料を用いその界面構造をメソスコピックレベルで制御し、複合材料に生ずる高速超塑性の変形機構を明らかにしていく予定である。

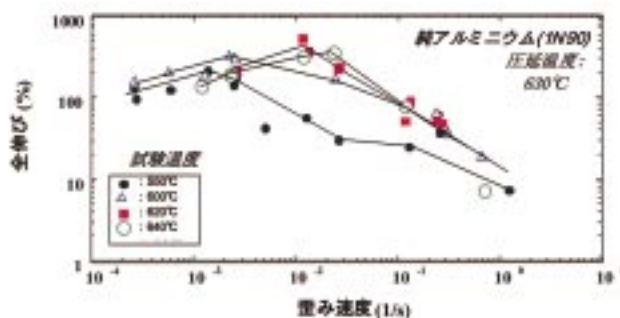


図1 粉末冶金法により作製した純アルミニウムの超塑性特性

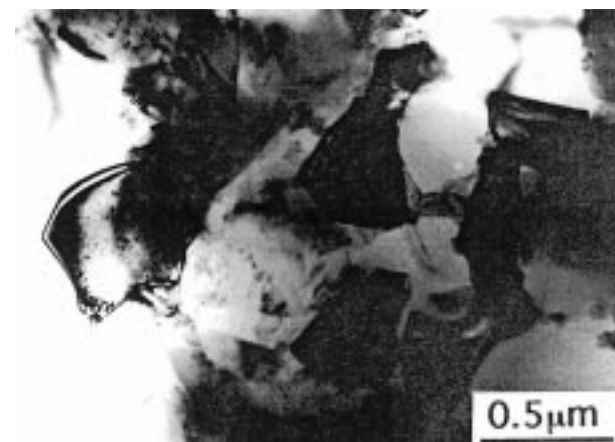


図2 超塑性変形後の微細組織（TEM像）。

# カオリナイト中に 押しつぶされた水素原子を発見

化学部 鳥山和美

水素原子は最も単純な原子であり、低温固相中でのトンネル反応の研究など、科学研究の中心的テーマの対象とされてきた。(岩崎ほか, Rad. Phys. Chem. 17, 304 (1981)) また実際、多くの化学反応で中間体として重要な役割を果たすが、短寿命のため固相でも通常100K(ケルビン)以下で消滅する。このほど、化学部素励起化学研究室では、低温で放射線照射した天然並びに合成カオリナイト中に、圧縮された状態で捕捉された安定な水素原子を見出した。

図1は関白カオリナイト中に捕捉された水素原子の電子スピン共鳴(ESR)スペクトルである。水素原子のESRスペクトルは、不対電子の位置に陽子を作る磁場が外部磁場に対して平行か反平行かにより、2本に分裂する。この2本線の間隔は、陽子上の電子密度に比例し、水素原子が自由空間にある場合は1420MHzである。固相では一般に周囲との相互作用で、この値は1%程度減少する。図1のESRスペクトルから、1435MHzと1408MHzの2種の分離幅に対応して、2種類の水素原子が系に存在することが分る。前者では、陽子上の電子密度が自由原子と比較して1%以上大きいので、水素原子の存在する空間が狭く、原子雲が相当圧縮されていることを意味する。また、この水素原子は250Kという高温

でも安定に観測された。この事実も、この水素原子が閉じこめられたものであることを支持している。カオリナイト結晶中で水素原子を安定に捕捉すると思われるサイトは、図2にHで示した空間で、0.223nm離れた6個の酸素と0.2996nm離れた6個のアルミニウムとで囲まれている。この距離は水素原子がほぼ自由に存在できる空間( $r > 0.3\text{nm}$ )より狭い。また、図1で\*印を付した2本線に対応する、もう一方の捕捉水素原子は、その分離幅から比較的大きな空間にあると示唆される。放射線の繰り返し照射により減少する事から格子欠陥(結晶の不完全な位置)等に存在すると結論された。

同様な2種の捕捉水素原子は、カオリナイト族のディッカイト、ハロイサイトや合成カオリナイトでも検出されたが、雲母では検出されない。また純度の低い天然カオリナイトや反応途中の合成カオリナイトでは、圧縮された捕捉水素原子の相対収率が低い。これらの結果から、水素原子のESRスペクトルはカオリナイトの品質評価や人工粘土の合成過程追跡に有用であることが分かった。

圧縮された捕捉水素原子の観測は、今まで固体希ガス中など2,3の系に限られており、今回の結果は水素原子の化学の新しい一歩である。

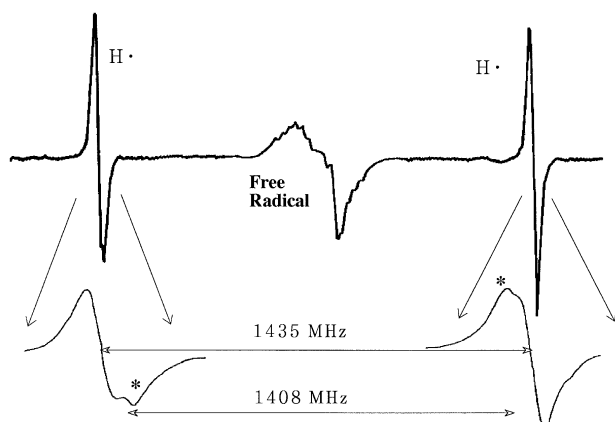


図1 線照射した関白カオリナイトのESRスペクトル照射、測定共に77 K.

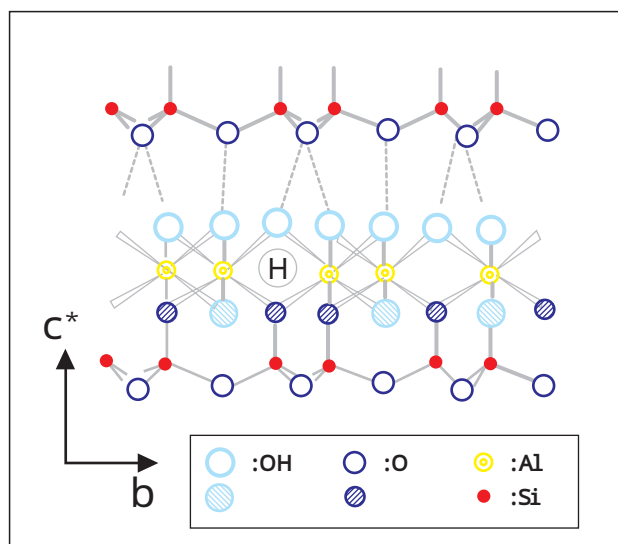


図2 カオリナイト結晶中の水素原子の捕捉位置

# 高温酸性ガス回収材の開発に関わる 反応評価装置の導入

セラミックス応用部環境セラミックス研究室 鈴木憲司

産業廃棄物や都市ごみ等を燃やす焼却炉，金属スクラップ再生メーカーで使用される熔融炉等では，塩化水素等の酸性ガスが大量に発生し，高温腐食によるプラントの短寿命化，ダイオキシン生成による環境汚染等の問題が生じている．これらの問題を解決するため，高温酸性ガス回収技術の開発が急務となっている（本紙No.564）．当研究室では，従来，地球温暖化対策の一助として，燃烧排ガス中の二酸化炭素の高温分離材開発を行ってきた．一連の研究において，酸性ガスの二酸化炭素に対して高温でも強い親和性を有する素材を探索した結果，表面塩基性を有するNaO，CaO，MgO等の無機酸化物及びセピオライト，ドロマイト等の粘土鉱物にガス分離膜素材あるいはTSA，PSA用素材の可能性を見出している（本紙No.504，518，536）．

アルカリ造岩鉱物の一種であるハイドロソーダライト( $\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6(\text{OH})_2$ )が500～800の高温でHClガスと反応し，塩素は $\text{Cl}^-$ としてハイドロソーダライトのケージ中に固定化するという発見（本紙No.547）は，ハイドロソーダライトが高温HClガス回収材の素材として有望であることを示唆するものである．この発見により，今日，「高温酸性ガス固定化技術研究組合」（9社）と高温酸性ガス回収材の開発と高温酸性ガス回収システムの開発を目的とした共同研究を行っている．共同研究の第1フェーズにおいて，ハイドロソーダライトの熱安定性及び $\text{Cl}^-$ 固定量に及ぼす反応温度の影響， $\text{NO}_x$ ， $\text{SO}_x$ ， $\text{CO}$ ， $\text{CO}_2$ ，水蒸気等の共存ガスの影響等について調べた結果，ハイドロソーダライトの熱安定性は800程度まで， $\text{Cl}^-$ 固定量は水蒸気が共存する時に減少することがわかった．また，ハイドロソーダライトの大量合成法についても目処が付いた．

研究の第2フェーズに入った今，ハイドロソーダライトとHClの反応速度，ハイドロソーダライトの高温ガス中での流動性等を調べるために「高温酸性ガス反応評価装置」（図，写真）が導入された．本装置の仕様は以下の通りである．反応管は，石英ガラス製，直径5cm，長さ5mであり，常用1000での使用に耐え得る．反応ガスはコンプレッサー及びガスボンベからそれぞれ供給される空気とHClガスを混合して作られ，反応ガス温度はプレヒーターと反応管の周りに設置された電気炉で1000まで加

熱される．また，必要に応じて $\text{NO}_x$ ， $\text{SO}_x$ ， $\text{CO}$ ， $\text{CO}_2$ ，水蒸気等が導入される．ハイドロソーダライト粉末は粉末供給器により一定量づつ連続して反応ガス中に送られる．ハイドロソーダライト粉末は反応管の下端から導入された後，反応ガスにより吹き上げられ，サイクロン及びバグフィルターで回収される．ハイドロソーダライト粉末が反応管を通過する時間は，ガス流速を変えることにより1～3秒で制御される．この時間を選定した理由は，実機炉での吹き込み方式による回収材と酸性ガスの反応（接触）時間がおよそ1～2秒であることによる．反応ガス中のHCl濃度を測定するために，反応管で3箇所，バグフィルターの入口側と出口側の各1箇所にガスサンプリングポートが設けられている．今後，本装置を使って高温におけるハイドロソーダライトとHClガスとの反応を詳細に調べ，今年度中に実機炉によるテストを行う予定である．

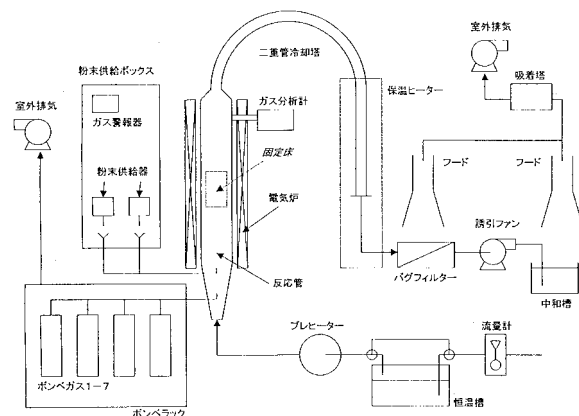


図 高温酸性ガス反応評価装置の概略



写真 高温酸性ガス反応評価装置の外観

誌上 発表

題名	Optical Resolution of 2-(3-indolyl) Propionic Acid with Mucor Javanicus Lipase and -Chymotrypsin
掲載誌名	Biotechnology Letters Vol.21 No.5 p.457 ~ p.461
キーワード	Optical Resolution, Lipase, -Chymotrypsin
発表者	加藤 且也, 工' ヲI7ア', 田中 聡子 <sup>1</sup> , 片山 正人, 木本 博 <sup>2</sup> ( <sup>1</sup> 化学部生物有機研究室, <sup>2</sup> 鳥取県産業技術センター )
題名	Evaluation of Fire Suppression Ability of Perfluoroalkylamines by Cup Burner Method
掲載誌名	Journal of Fluorine Chemistry Vol.94 p.205 ~ p.206
キーワード	ハロン代替物, ペルフルオロアルキルアミン, カップバーナー, MOPAC
発表者	深谷 治彦, 林 永二, 阿部 隆
題名	Thermal Conductivity of Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Doped Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> Ceramics at 4 to 1000K
掲載誌名	Journal of Materials Science Letters Vol.18 No.11 p.865 ~ p.867 1999
キーワード	熱伝導率, 窒化ケイ素セラミックス, イットリア
発表者	渡利 広司, マニル・E・フ' リ, 鳥山 素弘, 石崎幸三 <sup>1</sup> , 森 克徳 <sup>2</sup> ( <sup>1</sup> 長岡科学技術大学, <sup>2</sup> 富山大学 )
題名	Synthesis and Plant Growth-Regulating Activity of Novel N-Phthaloyl-L-Threonines and Their Dehydrated Phthalimides
掲載誌名	Journal of Pesticide Science Vol.24 No.2 p.170 ~ p.176
キーワード	植物成長調節物質, 根成長促進活性, N-フタロイル-L-スレオニン, 2-フタルイミド-2-プテン酸
発表者	片山 正人, 田中 聡子 <sup>1</sup> ( <sup>1</sup> 科学技術特別研究員 )
題名	急冷凝固した Mg-Al-Zn 合金の構造と機械的性質
掲載誌名	鑄造工学 Vol.71 No.5 p.295 ~ p.300
キーワード	急冷凝固, 準結晶, 近似結晶, Mg <sub>32</sub> (Al,Zn) <sub>9</sub> , 機械的性質, 安定性
発表者	杉山 明, 小林 慶三, 西尾 敏幸, 尾崎 公洋
題名	鑄造時に有機鑄型から発生する分解生成物
掲載誌名	鑄造工学 Vol.71 No.5 p.332 ~ p.337
キーワード	有機自硬性鑄型, ガス, タール, 発がん物質
発表者	二宮 三男, 阪口 康司, 西尾 敏幸, 加藤 清隆

研究 発表

## 工業技術連絡会議報告

工業技術連絡会議・第46回窯業連合部会議が、平成11年5月27日(木)・28日(金)の2日間、埼玉県熊谷地方庁舎において開催された。

窯業連合部会は、窯業に関する国公設試験研究機関の連携を密にすること、地場の窯業関連企業の技術改善に寄与することを目的としており、今回は全国の公設研究機関から60名の参加があった。

当所芝崎靖雄統括研究調査官は第1日目に「共同研究の進め方から成功事例まで」と題する基調講演を行った。



所長の挨拶

公開特許情報

お知らせ

国内登録

登録番号 登録日 出願番号	名称 / 発明者
特 2826672 * H.10.9.18 特願平 1-341718	セラミックスの接合方法 / 岩井史博 外 3名
特 2905878 H.11.4.2 特願平 10-146558	複合熱電材料の作製方法 / 杉山 明 外 3名
特 2909531 H.11.4.9 特願平 7-246919	光触媒粒子の合成方法 / 砥綿篤哉 外 1名
特 2909538 H.11.4.9 特願平 10-146515	暖房加熱用波長選択型熱放射材料 / 田澤真人 外 1名
特 2911113 * H.11.4.9 特願平 9-159173	高性能潤滑油 / 渡利広司 外 4名
特 2913031 H.11.4.16 特願平 10-93937	2音源を用いた非接触マイクロマニピュレーション方法および装置 / 小塚晃透 外 2名
特 2915731 * H.11.4.16 特願平 4-538770	建築用機能性パネル / 芝崎靖雄 外 1名
特 2920204 H.11.4.30 特願平 8-307210	雑菌繁殖防止複合材料 / 野浪 亨 外 2名

\* 共同出願

国外登録

登録番号 登録日 出願番号	名称 / 発明者
(米) 特 5837633 * H.10.11.17 08 / 741218	窒化アルミニウム焼結体、及び窒化アルミニウム粉末の製造方法 / 鳥山素弘 外 4名
(米) 特 5854157 * H.10.12.29 08 / 848250	セラミックス複合体 / 黄 海鎮 外 4名
(米) 特 5866245 * H.11.2.2 08 / 773004	高信頼性窒化ケイ素セラミックスとその製造方法 / 鳥山素弘 外 4名

\* 共同出願

表彰・受賞

氏名	受賞名	研究題目	受賞日
構造プロセス部 主任研究官 内海良治	(社)日本粉体 工業技術協会 技術賞	(社)日本粉体工業 技術協会 各種事業における活躍	5/27

施設見学会報告

財団法人ファインセラミックスセンター集団研修コースの一環として、平成11年6月3日(木)に当所の見学会が実施された。

当日は、同センター機能性無機材料の開発応用集団研修コース研修員として9カ国から9名の参加があり、当所研究者による研究概要説明並びに施設見学を行った。



研究概要説明

発行所  工業技術院 名古屋工業技術研究所

本 所: 〒462-8510 名古屋市北区平手町1-1 TEL

瀬戸分室: 〒489-0884 瀬戸市西茨町110番地 TEL(0561)82-2141-2

U R L <http://www.nirin.go.jp/>

編集発行 総務部業務課

印刷 マツモト印刷株式会社