

1994 No. 1

金材技研

ニュース

科学技術庁

金属材料技術研究所

新年のご挨拶／TiNi形状記憶合金／
DCNQI-Cu系の伝導電子／省合金化の
材料設計指針／柴崎地区の建屋完成

新年のごあいさつ

所長 新居 和 嘉

新しい年を迎えるにあたり、一言ご挨拶申し上げます。
ここ5年以上にわたり金属材料技術研究所の最大の懸案事項でありました筑波移転が、本年6月をもってほぼ完了致します。材試地区にあるクリープと疲労の研究設備や研究者の移転が1年ほど遅れるため、移転は平成7年まで尾をひきますが、本年前半で最大の山を越えます。建物はすでに千現地区、柴崎地区ともに建設省より引き渡しを受け、当研究所の管理となっております。千現地区ではすでに地区内の人、設備の移動を完了し、今年はいよいよ中目黒からの移動が始まります。

我々はかねてより金属材料技術研究所の筑波移転は単なる移転ではなく、材料科学技術の先導的研究を行う、より活動的な新研究所の創設だと考えてきました。我々はこのため、筑波移転に際し、将来の材料開発に大きなブレークスルーをもたらす鍵となる極限場研究を柴崎地区に集約し、国際的にも開かれた形で極限場を利用した研究を推進するとの方針のもとに、施設を整備してまいりました。極限場としては、強磁場、精密励起場、極高真空場を考え、このうち強磁場は、マルチコア研究費を充当し世界最強のマグネット群を整備し、平成5年度には、「強磁場ステーション」という組織の設置も認められました。また、精密励起場、極高真空場も、原子力研究費や特別研究費等を充当してその整備に努めております。

もう一つの材料科学におけるブレークスルーの方向として、計算材料科学および材料情報科学における新しい研究の展開があります。我々はその展開を促進するため、



現在、科学技術庁航空・電子等技術審議会第21号諮問「原子・分子レベルの現象、機能の解明のための計算科学の総合的な推進方策について」の議論と並行して、所内で計算材料科学の研究の進め方等について検討しております。

我々は筑波移転をすることにより自己変革を図りたいと考えております。この機会に新しい分野の探求、進出を大胆にやりたいと思っております。これまで我々の筑波移転に対して示された関係者各位のご好誼に感謝するとともに、今後の当研究所に対する相変わらぬご理解とご協力をお願い申し上げます次第です。

燃焼合成法で製造したTiNi形状記憶金属間化合物

—— 道路の凍結を知らせる警報標識に応用 ——

形状記憶合金が発明されて以来現在までほぼ30年を経ている。当初は、低温で変形した材料を高温にすると元の形状を回復する効果を利用して、温度を感知し動作するアクチュエータ（駆動素子）として使用することが考えられていた。わが国では形状記憶合金の応用に関する特許が5,000件以上もあると言われている。しかしながら、現実に実用化されている事例は僅か数件に過ぎず、そのほとんどは形状記憶効果を使用するものではなく、単なる構造材料として使用されている。その主な理由は、(1)温度を感知するサーミスタとマイクロモータの組合せが、設定温度に対して非常に正確で迅速に動作する電子機器として発達したこと、(2)形状記憶合金の材料費が高いこと、(3)長期間動作させる機器に応用した場合の合金の疲れ強度信頼性が低かったこと、などである。

当研究所では、構成元素の生成熱を利用して均質な金属間化合物を合成する燃焼合成法の研究を行ってきた。その研究成果の一部を民間に技術移転し、そこでTiNi形状記憶金属間化合物が工業的に製造されている。本方法で製造したTiNi金属間化合物は、重力偏析が無く極めて均質で、優れた機械的性質を持ち、図に示すように疲労強度に優れている。このため、現在は衣料用補強材料として大量に使用され、高い信頼性を獲得している。このような優れた性質と、この材料が本来持っている形状記

憶効果を利用した新しい応用として、道路凍結警報標識が開発され、今冬から使用されることになった。本標識は電力が一切不要で、山間部等での設置に最適である。

TiNi形状記憶金属間化合物は低い温度でマルテンサイト変態を起こす。その変態点は化学的組成を調整することによって制御できる。この金属間化合物は変態点よりも高い温度(母相状態)で成形し、約400℃に加熱するとその時の形状が記憶される。これを変態点より低い温度(マルテンサイト状態)で変形させた後に、変態点以上に温めると母相状態に戻って、記憶された形状が復元する。

上述の道路凍結警報標識は、TiNi形状記憶金属間化合物製のコイルと鋼製のバイアスばねを使用したもので、凍結温度以下ではマルテンサイト状態のTiNi金属間化合物のコイルよりもバイアスばねの強さが上回り、凍結温度以上ではTiNi金属間化合物の形状回復力がバイアスばねの強度を上回るように設計してある。このコイルとバイアスばねから成るユニットと、その動作を警報板に伝える機構(ラック・アンド・ピニオン)を組み合わせ、写真に示す道路警報標識が完成した。この標識は地上約1 mの高さに設置し、道路が凍結する温度にまで外気温が下がると、機械的強度の低いマルテンサイト状態になったTiNi金属間化合物のコイルにバイアスばねが打ち勝って警報板を回転させ、写真(a)が示す警報用標識の赤い反射板が出る。気温が上昇すると逆方向に動作して、写真(b)が示す白い反射板が出て、運転者に安全を知らせる。

この道路凍結警報標識には、動作の確実性と耐久性が要求されるが、本材料は図に示したような高い疲労強度を持っており、100万回以上の耐久性試験に合格して実用化されるに至った。このように信頼性の高い形状記憶効果を実現し応用した例は珍しい。燃焼合成法によって製造した均質なTiNi形状記憶金属間化合物の機械的性能の優秀さを証明するとともに、その応用範囲が今後さらに広がることを予想させる。

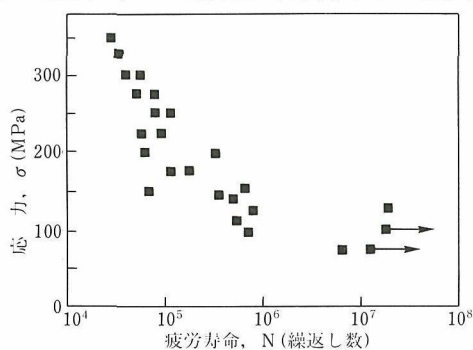


図 燃焼合成法で製造したTiNi形状記憶金属間化合物の疲労寿命

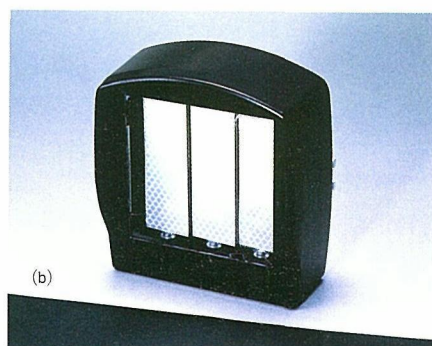
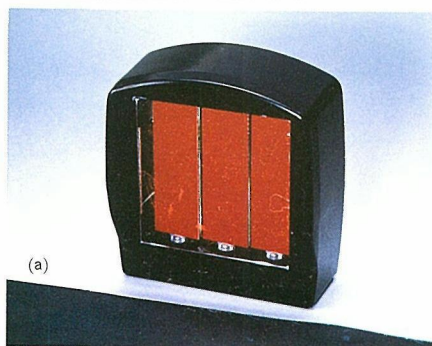


写真 道路凍結警報標識。横幅 13 cm

有機導体DCNQI-Cu系の伝導電子の振舞いを解明

—— 有機化合物でも実現された特異な電子状態 ——

金属の特色は、結晶中を自由に動き回る伝導電子が存在することであり、この伝導電子の振舞いが電気伝導、超電導、磁性などの金属材料の有用な性質の源となっている。一方、有機導体は、金属元素をその主要構成元素とせず、有機分子の π 軌道に由来する伝導電子によって電導性を示し、中には金属並の高い伝導度をもつものがある。一般に有機導体は結晶中の原子配列を反映して低次元的な伝導度を示す。すなわち、結晶の一方または特定の平面内でのみ伝導度が高い。また、この低次元性に由来して電荷密度波やスピン密度波の発生など種々の興味深い物理現象が観測されている。その一方では、低次元性のために、低温ではパイエルス転移と呼ばれる一種の相転移を起こして絶縁体になってしまうものが多く、有機導体合成の歴史はこの低次元性を克服し、より3次元的な有機導体を合成する歴史でもあり、また、金属で実現されているいろいろな物性を有機物に付与する試みの歴史でもあった。有機超電導体の発見も1次元の伝導体から2次元の有機伝導体の実現への研究過程で行われた。

最近、DCNQI-Cu(Dicyanoquinonediimine-Cu)系と呼ばれる新しい有機導体が注目を集めている。この物質は図1(a)のようにDCNQI分子が一方方向(結晶のc軸方向)に積み重なった構造を持っており、この方向では伝導度が高い。また、銅原子は図1(b)のようにDCNQI分子を3次元的に橋渡しするように配置しており、銅のd電子も伝導に寄与していると考えられている。この物質は圧力下または構成元素を変えることによって、温度の降下とともに電導性が金属的→絶縁体的→金属的と、再帰的に変わる珍しい相転移を起こす。さらに、価数揺動と呼ばれる現象も示す。すなわち、非常に短い時間で観測するとDCNQI-Cu結晶中に含まれる銅原子の価数は+1と+2の間を変動しており、また、電子比熱係数(フェルミ準位

での電子の状態密度に対応する)は20~40mJ/mol $\cdot$ K²もあり、通常の金属の十倍から数十倍の値である。このような価数揺動はある種の希土類金属間化合物でのみ観測されており、伝導電子と希土類原子の回りに局在し易いf電子の相互作用によって生じることが知られている。

では、有機導体においても金属間化合物の場合と同様な電子状態が実現し、価数揺動等の現象が生じるのだろうか。この点を下記のように確かめた。

強磁場ステーションでは開発されたマグネットシステムを利用し、国内外の大学、研究所と共同で種々の有機導体や有機超電導体の伝導電子の振舞いや磁気転移に伴うそれらの変化を明らかにしてきた。今回、DCNQI-Cu系についても初めて伝導電子の振舞いを解明することに成功した。図2はこの系の物質として、メチル基(Me-)をもつ(DMe-DCNQI)₂Cuから測定したド・ハース-ファン・アルフェン効果と呼ばれる量子振動(金材技術ニュース、1992年 No.11)の一例を表わしている。磁場、温度、結晶方位をいろいろ変えて量子振動を測定し、その周波数や振動強度を詳細に解析すると伝導電子の振舞いが分かる。それらを解析した結果、特筆に値することとして、この系では他の有機導体と異なり、結晶内を3次元的に自由に運動できる多数の伝導電子が存在することが分かった。さらに、この3次元的な運動をする電子の有効質量は他の有機導体の伝導電子よりも重く、これは観測された電子比熱係数の増大が伝導電子に起因することを示唆している。また、先述の希土類金属間化合物における伝導電子とf電子の間の相互作用と同様に、この系の伝導電子と銅のd電子との間にも相互作用が働いていることが推測される。これらの結果により、単にDCNQI-Cu系物質の伝導電子の振舞いが明らかになったばかりでなく、これまでは金属でのみ実現されていた特異な性質と電子状態が、有機物においても実現できることが実証された。

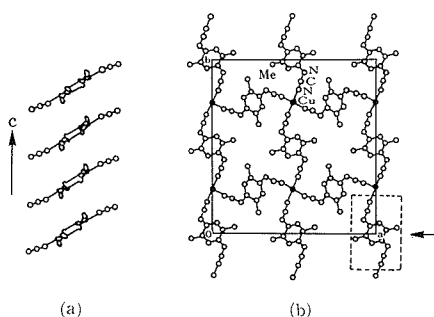


図1 DCNQI-Cu系の物質(DMe-DCNQI)₂Cuの構造
(a) (DMe-DCNQI)分子のc軸方向の積み重なり
(図(b)の点線部分を矢印の方向から見た図)
(b) 結晶構造(c軸に垂直な面上の投影図)

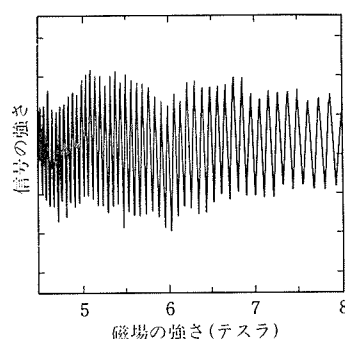


図2 (DMe-DCNQI)₂から観測されたド・ハース-ファン・アルフェン効果の信号
(磁場はc軸に平行、温度は50mK)

省合金化の材料設計指針を提唱

—— 高温用金属材料のエコマテリアル化 ——

火力発電プラントや化学プラント等で長時間使用される高温構造部材は、一般に10万時間クリープ破断強度に基づいて設計される。クリープ強度は高温用金属材料の最も基礎的かつ重要な強度特性であり、合金元素の添加による化学組成の調整や熱処理による微視組織形態の制御等により向上させることができる。しかし、高温での使用に伴い材料の微視組織は変化するため、長時間側ではクリープ強度特性が劣化する。そのため、実機プラントの操業条件に近い長時間のクリープ強度特性を的確に把握することが重要である。

当研究所では、実用耐熱金属材料について、10万時間を超える長時間クリープデータの収集を目的としたプロジェクトを昭和41年度から継続実施しており、得られた貴重な長時間データは「金材技研クリープデータシート」として刊行し、国の内外で広く活用されている。そこで、微視組織変化による強度低下という観点に着目して長時間クリープデータを統計的に解析した結果、大変興味深い新知見を得、それに基づいて基底クリープ強度という新概念を提唱した（金材技研ニュース、1992年 No. 4）。

基底クリープ強度とは、材料が本質的に有し、微視組織が変化しても消滅することのない強度である。図1に示すように、種々の強化因子により高められたクリープ強度は高温での使用時間の延長に伴い基底クリープ強度にまで低下する。そのため、長時間のクリープ強度特性は、基底クリープ強度に支配される。また、10鋼種のフェライト系耐熱鋼について比較検討した結果、短時間クリープ強度は鋼種により大きく異なるが、いずれの鋼種もほぼ同程度の基底クリープ強度を有するという大変興味深

い結果も得られている。そこで今回、フェライト系耐熱鋼の基底クリープ強度を支配する因子について検討を行った結果、炭素やモリブデン等の合金元素による固溶強化の効果が重要であることを突き止めた。図2に示すように、高純度の鋼に炭素やモリブデン等を添加することによりフェライト母相が固溶強化され、基底クリープ強度は向上する。しかしその効果は極微量の添加で飽和するため、基底クリープ強度の大きさには限界がある。したがって、実用耐熱鋼の基底クリープ強度が鋼種によらずほぼ同程度であるのは、いずれの鋼も母相が限度近くまで強化されているためと解釈される。また、極微量の合金添加元素を含有する希薄固溶体の強度が基底クリープ強度を決定していることから、高温用金属材料の作製には希薄固溶体強化の効果を効率的に利用すべきである。

以上の結果から、高温用金属材料の設計に関して下記の二つの指針を提案できる。

- 1) 高いクリープ強度を必要とする部材に対しては、高強度をもたらす微視組織の安定性を高めて、クリープ強度が基底クリープ強度にまで低下する時期を長時間側にシフトさせる。
- 2) 基底クリープ強度レベルの強度で十分な部材に対しては、フェライト系の鋼の最高限度の基底クリープ強度を得るための必要最少限の合金元素を添加して、希薄固溶体強化の効果を有効に利用する。

前者に基づいて高温構造部材を長寿命化することは、限りある資源を有効に利用し、プラント等の製造に関わるエネルギー投資を削減できるので、環境負担の低減に有効な、材料のエコマテリアル化のための一指針となる。

また後者は、多量に合金元素を添加して強度を高めても、高温での長時間の使用中にクリープ強度は基底クリープ強度にまで低下するので、基底クリープ強度レベルで使用する部材の強度を基底クリープ強度以上に高める必要はない、との視点に立っている。この指針に基づけば、無意味な合金元素の多量添加を省くことにより、材料の省合金化が実現でき、材料の製造に関わるエネルギーと希少資源である合金添加元素が節約できる。したがって、材料の環境に対する負担の低減、すなわち材料のエコマテリアル化のための、もう一つの指針となる。

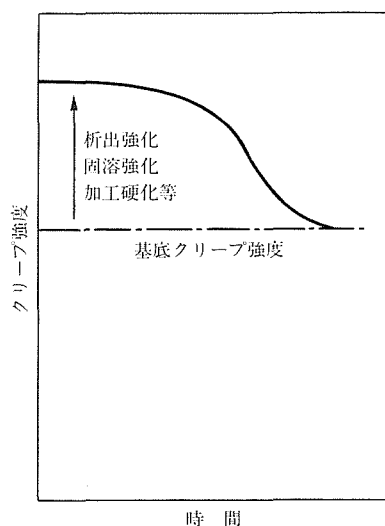


図1 クリープ強度の時間変化

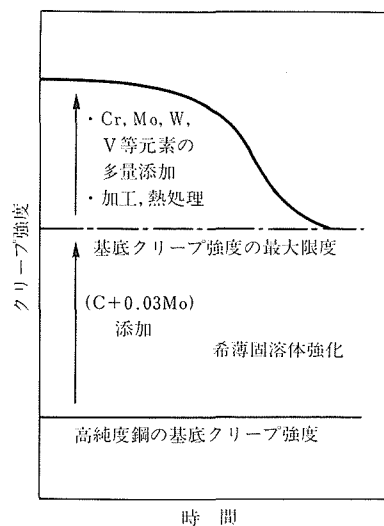


図2 クリープ強度の時間変化とその支配因子

柴崎地区の建屋が完成

—— 超強磁場などの極限場研究の中心 ——

当研究所が筑波研究学園都市に全面移転するに当たり、千現地区の新研究所建屋の完成に続き、昨年12月末柴崎地区(つくばテクノパーク桜地区内)の建屋が完成しました。柴崎地区は、今後研究を強力に推進していこうとしている極限場研究の中心となる場所であり、超強磁場、精密励起場、極高真空場等極限場の発生とそれを利用した国際的な共同研究を推進するための研究設備が設置されます。なお、設備の搬入等は、新年早々から開始される予定です。

柴崎地区は、つくば市の北東部に位置し、千現地区の新研究所からは北へ約4 km程の距離にあります。当地区の敷地の総面積は約4 haで、写真に示す磁界実験棟、ビーム実験棟等から構成されています。当地区で実験・研究に従事する人の規模は、国の内外からの客員研究官等を含め最終的には100名程度になることが想定されています。以下、実験棟、主要研究施設、研究内容について紹介します。

磁界実験棟は、多角形のユニークな外観を有し、地下1階、地上2階建て、延べ床面積約7,200m²で、その中には80テスラ(80万ガウス)級ロングパルスマグネット、40テスラ級ハイブリッドマグネット、超精密マグネット等、各種の磁場研究設備が収容され、強磁場研究の根拠地と

なります。強磁場研究では、上記マグネットにより発生する強磁場、あるいは精密磁場における新現象・新物質の発掘等の先端的な研究を行います。

ビーム実験棟は、精密励起場研究および極高真空場研究の根拠地となり、地上2階建て延べ床面積約3,200m²です。ここには、イオンビームラインを備えた超高压電子顕微鏡、大容量極高真空空間システム等、物質・材料の創製、計測・評価を行う装置として特徴を持つ機器群が収容されます。

精密励起場研究では、物質を「精密励起」することにより、原子・分子レベルの構造解析、エネルギー準位等の電子状態の計測・評価を行います。超高压電子顕微鏡サブナノトロンは加速電圧が1,000kVで、分解能0.1nmを目指しています。

極高真空場研究では、真空度 10^{-10} Pa(約 10^{-12} Torr)の超清浄空間内で物質の作製、移動、加工、評価等の一連の操作が可能となる大容量極高真空空間の複合システムを開発、構築して、先駆的な材料研究を行います。

以上のような極限場の発生とその利用による先端的・基礎的研究は、材料科学技術に新たな展開をもたらすものと期待されます。



写真1 磁界実験棟



写真2 ビーム実験棟

◆特許速報◆

●出 願

発 明 の 名 称	出 願 日	出願番号	発 明 者 名
接合方法	5 . 9 . 29	05-264003	大橋 修
減衰力可変型緩衝器およびその磁性流体流動制御機構	5 . 10 . 13	05-255952	中谷 功, 高橋 務, 他 2 名 (日産自動車株式会社との共同出願)

●登 録

発 明 の 名 称	登 録 日	登録番号	発 明 者 名
金属ほう化物繊維の製造方法	5 . 10 . 14	1791860	小澤 清, 中谷 功
大型CaSi ₂ 単結晶の製造方法	5 . 10 . 14	1791861	平野敏幸
γ'析出強化型Ni基超合金設計支援装置	5 . 10 . 14	1791862	山崎道夫, 原田広史, 山縣敏博, 楠 克之, 大野勝美, 横川忠晴
低比重Ni基単結晶耐熱合金	5 . 10 . 14	1791864	原田広史, 山縣敏博, 中沢静夫, 大野勝美, 山崎道夫

◆短 信◆

●叙 勲

勲三等瑞宝章

元溶接研究部長 稲垣道夫氏は多年にわたる科学技術研究の功勞により、平成 5 年11月 3 日、上記の勲章を授与された。

●受 賞

日本鉄鋼協会三島賞

反応制御研究部 古林英一
「鋼の変態バリエーションの選択に関する研究」により、平成 5 年10月16日、上記の賞を受けた。

日本鉄鋼協会俵論文賞

損傷機構研究部 田中義久, 増田千利
(株)日立製作所 宇佐美勝久, 平野辰巳
機能特性研究部 今井義雄
元機能特性研究部 塩田一路(現:工学院大学教授)
反応制御研究部 古林英一
高エネルギー物理 岩崎 博
学研究所

「シンクトロン放射光を用いたX線CTによる金属基複合材料の内部繊維観察」により、平成 5 年10月16日、上記の賞を受けた。

日本金属学会技術開発賞

東京タングステン(株) 岡本謙一, 島谷幸治, 市田 晃

反応制御研究部 藤井忠行

「大型タングステン単結晶の開発」により、平成 5 年10月16日、上記の賞を受けた。

日本金属学会論文賞

材料化学部門

第4研究グループ 藤田大介, 吉原一紘
東大生産技術研究所 本間禎一

「オーステナイト系ステンレス鋼における高配向性六方晶BNの表面析出機構」により、平成 5 年10月16日、上記の賞を受けた。

日本金属学会奨励賞

組織部門

計測解析研究部 石川信博

材料化学部門

第4研究グループ 藤田大介

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ことにより、平成 5 年10月16日、上記の賞を受けた。

日本分析化学会有功賞

計測解析研究部 山田 圭

多年にわたり分析化学に関する実務に従事し、我が国の科学技術の興隆に寄与したことにより、平成 5 年10月16日、上記の賞を受けた。

発 行 所 科学技術庁金属材料技術研究所
(本 所) 〒153 東京都目黒区中目黒 2-3-12
TEL (03) 3719-2271, FAX (03) 3792-3337
(筑波支所) 〒305 茨城県つくば市千現 1-2-1
TEL (0298) 53-1000(ダイヤルイン), FAX (0298) 53-1005

通巻 第421号 平成 6 年 1 月発行
編集 発行人 石 井 利 和
問い合わせ先 管理部企画課普及係
印 刷 所 株式会社 三 興 印 刷
東京都新宿区西早稲田2-1-18