

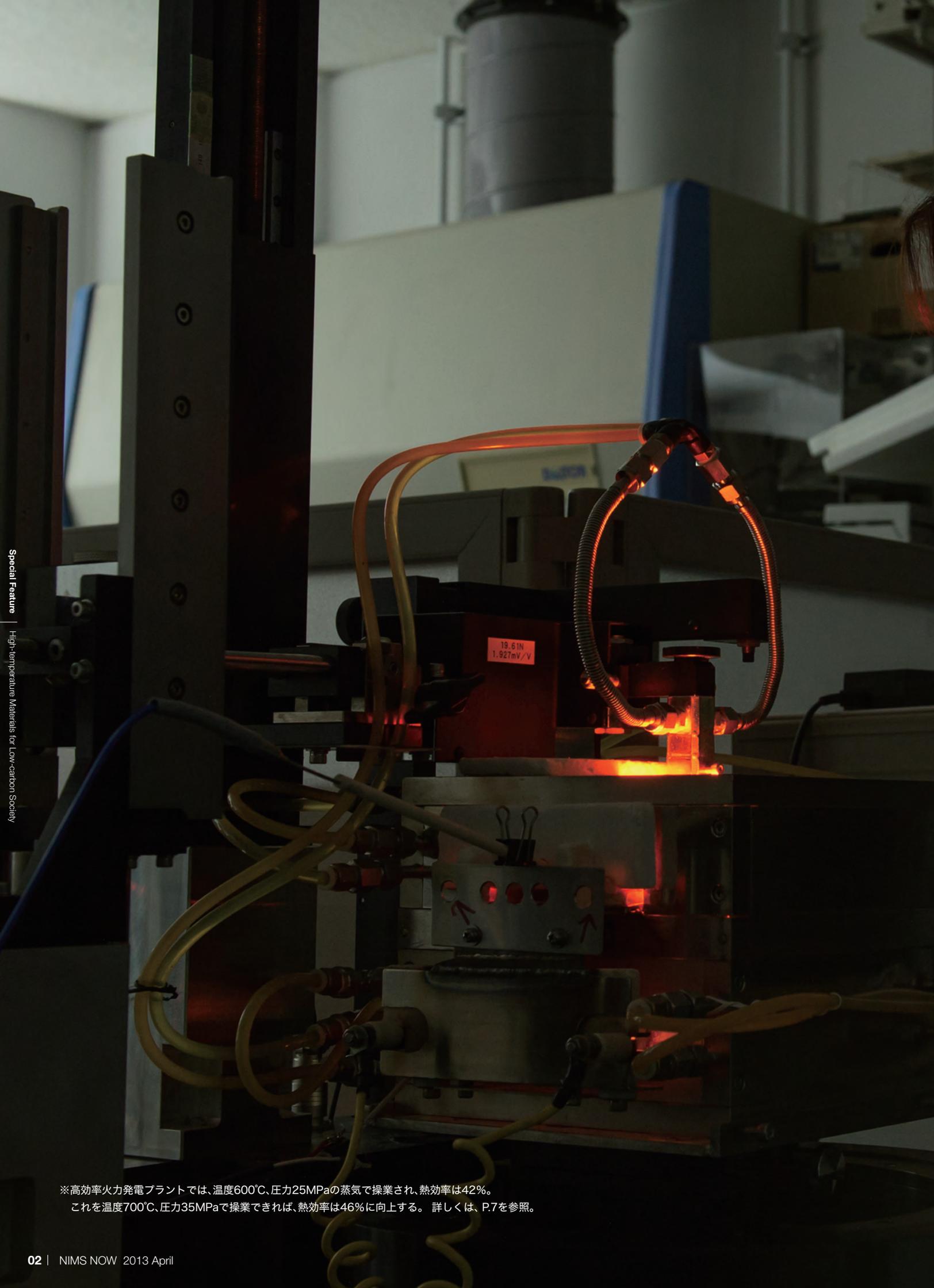
NATIONAL
INSTITUTE FOR
MATERIALS
SCIENCE

NIMS NOW

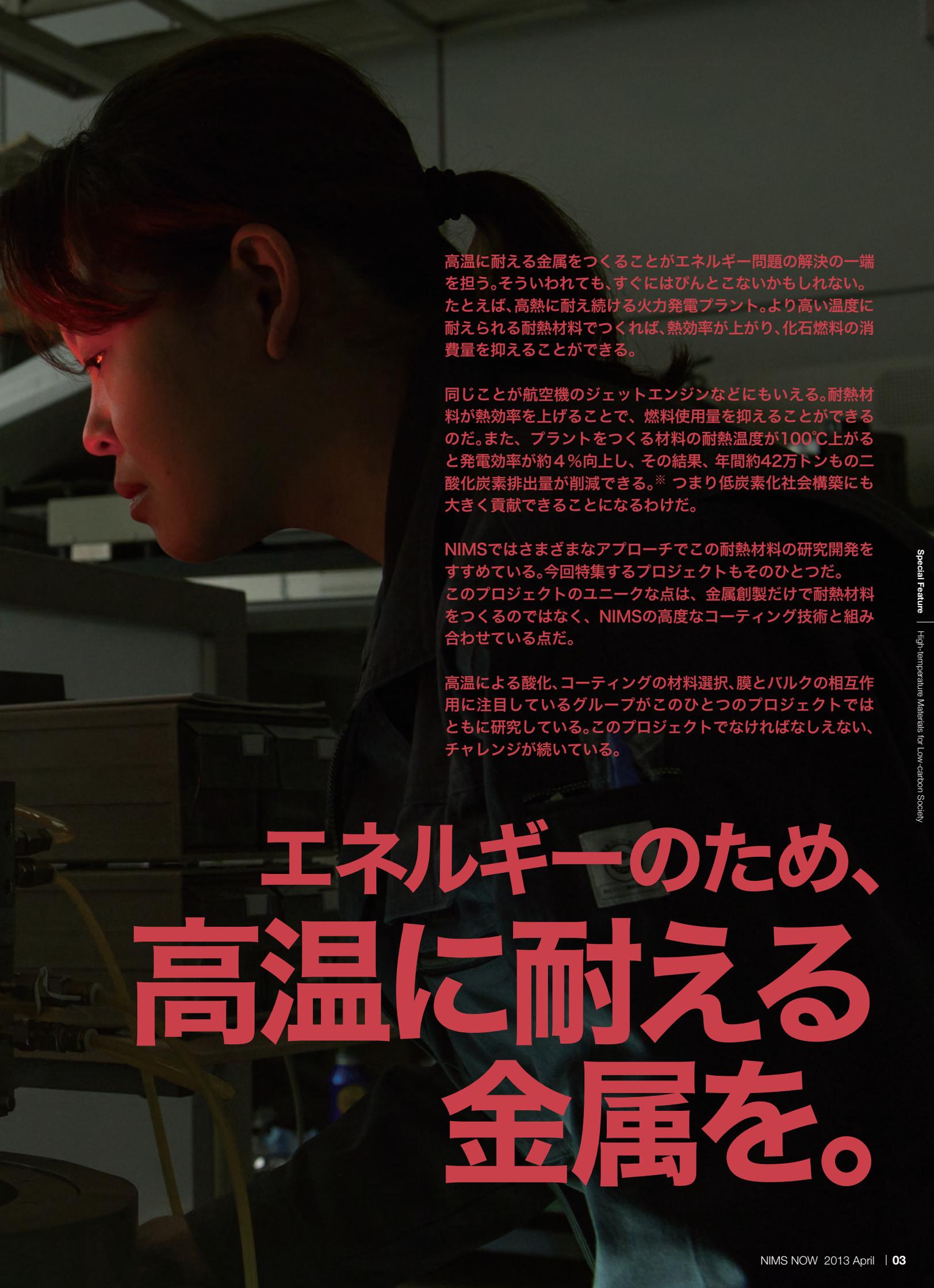
No. **3**
2013 April



エネルギーのため、
高温に耐える
金属を。



※高効率火力発電プラントでは、温度600°C、圧力25MPaの蒸気で操業され、熱効率は42%。
これを温度700°C、圧力35MPaで操業できれば、熱効率は46%に向上する。詳しくは、P.7を参照。



高温に耐える金属をつくるのがエネルギー問題の解決の一端を担う。そういわれても、すぐにはびんとこないかもしれない。たとえば、高熱に耐え続ける火力発電プラント。より高い温度に耐えられる耐熱材料でつくれば、熱効率が上がり、化石燃料の消費量を抑えることができる。

同じことが航空機のジェットエンジンなどにもいえる。耐熱材料が熱効率を上げることで、燃料使用量を抑えることができるのだ。また、プラントをつくる材料の耐熱温度が100℃上がると発電効率が約4%向上し、その結果、年間約42万トンもの二酸化炭素排出量が削減できる。^{*} つまり低炭素化社会構築にも大きく貢献できることになるわけだ。

NIMSではさまざまなアプローチでこの耐熱材料の研究開発をすすめている。今回特集するプロジェクトもそのひとつだ。このプロジェクトのユニークな点は、金属創製だけで耐熱材料をつくるのではなく、NIMSの高度なコーティング技術と組み合わせている点だ。

高温による酸化、コーティングの材料選択、膜とバルクの相互作用に注目しているグループがこのひとつのプロジェクトではともに研究している。このプロジェクトでなければなしえない、チャレンジが続いている。

エネルギーのため、 高温に耐える 金属を。



高圧型ウォームスプレープロセスの開発

環境・エネルギー材料部門
先進高温材料ユニット ユニット長
コーティンググループ グループリーダー
黒田聖治

環境・エネルギー材料部門
先進高温材料ユニット
コーティンググループ
渡邊 誠

環境・エネルギー材料部門
先進高温材料ユニット
コーティンググループ
荒木 弘

環境・エネルギー材料部門
先進高温材料ユニット
コーティンググループ
Rafal M. Molak

苛酷環境から部材を保護する 厚膜コーティング

厚膜コーティングは、発電プラントやジェットエンジン、製鉄設備などの高温で使用される部材を過酷な環境から保護するのに必須の材料技術です。タービンエンジンを例にとると、燃焼器やブレードを高温の燃焼ガスから保護する遮熱コーティング (TBC: Thermal Barrier Coating)、耐摩耗目的のサーメットコーティング、ブレードとケースのクリアランスを制御するアブレイダブルコーティングなど、多くのコーティングが用いられています。私たちは、本プロジェクトで開発される材料に必要な高温耐環境コーティングを材料、プロセスの両面から研究開発をすすめています。

厚膜コーティングを形成する代表的なプロセスが溶射です。従来の溶射は、原料を溶融した粒子の状態で基材に堆積させてコーティングを形成しています。発明から約100年の歴史があり、図1に示すように電気アークで線材を溶融するワイヤーアーク溶射、燃焼ガスを熱源とするフレーム溶射、超高温プラズマを熱源とするプラズマ溶射、超音速の燃焼ガス炎を熱源とする高速フレーム溶射、

高圧ガスを膨張させて固体の粉末を膜化するコールドスプレーなどのプロセスに分化し、金属、セラミックス、プラスチック、複合材料と多岐にわたる材料をコーティングできるプロセス群として発展してきました。しかし、材料によっては大気中で酸化するなどの劣化反応が生じる、気孔などの欠陥が多い、という問題点がありました。

新たなウォームスプレー法を開発、 高温耐酸化性能を求めて

私たちは、大気中で原料粉末を軟化状態に加熱して基材に高速度で投射するウォームスプレー法を開発し、大気中でチタンやWC-Coなどの材料に適用し、緻密で劣化の少ないコーティングの作製に成果を挙げてきました。このプロセスでは、燃料と酸素を燃焼して得られる高圧の燃焼ガスに、室温の窒素ガスを混合し膨張させることによって適切なガス温度と超音速のガス速度を実現しています。

最近では鹿児島大学、プラズマ技研工業株式会社と共同研究を実施し、基材に投射する粒子の速度が秒速1,000m/sを越えるような高圧型のウォームスプレー装置の開

発をおこないました。ジェットエンジンなどに多量に使われているTi-6Al-4Vという高強度のチタン合金の成膜にこのプロセスを適用したところ、図2に示すように従来型 (1MPa) に比較して、緻密性と清浄性 (酸素量が少ない) に優れた皮膜が得られました。チタン合金は高温では激しく酸化するために高温の溶射では酸化を抑制することが困難です。他方、コールドスプレーでは高価なヘリウムガスを用いて粒子を加速して気孔率1%程度の値が報告されています。私たちの方式では灯油、酸素、窒素という安価な燃料と作動ガスを用いており、非常にコストパフォーマンスに優れた内容といえます。今後、このプロセスを用いて高温耐酸化性能に優れたコーティングの開発に役立てていきます。

参考文献

1. S. Kuroda, M. Watanabe, K. Kim, and H. Katanoda, Current Status and Future Prospects of Warm Spray Technology. Journal of Thermal Spray Technology, 20(2011), 653-676.
2. M. Watanabe, M. Komatsu, and S. Kuroda, WC-Co/Al Multilayer Coatings by Warm Spray Deposition. Journal of Thermal Spray Technology, 21(2012), 597-608.
3. Katanoda, H., H. Morita, M. Komatsu, and S. Kuroda, Experimental and Numerical Evaluation of the Performance of Supersonic Two-Stage High-Velocity Oxy-Fuel Thermal Spray (Warm Spray) Gun. Journal of Thermal Science, 20(2011), 88-92.

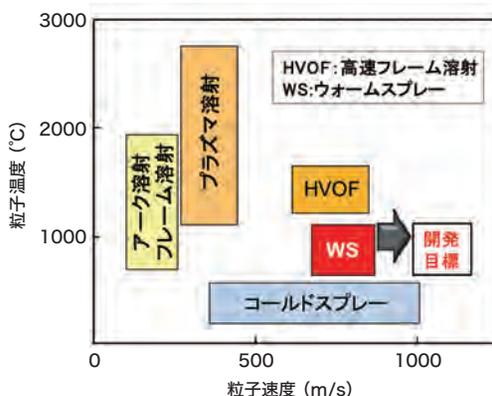


図1 各種溶射プロセスにおける溶射粒子の温度と速度領域。初代ウォームスプレーと新開発の高圧型ウォームスプレーのカバーする領域を示す

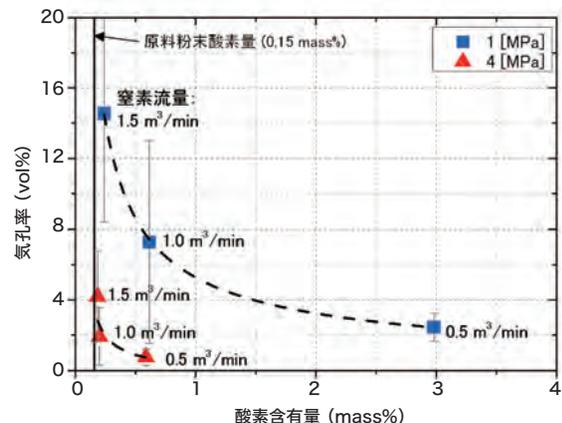


図2 ウォームスプレーによるTi-6Al-4V合金皮膜の気孔率と酸素含有量の比較。プロット横の数字は混合した窒素ガスの流量。高圧型ウォームスプレー (4MPa) による皮膜は、従来型 (1MPa) よりも緻密で清浄度に優れている

軽くて強い高温構造機能材料をつくりだす

環境・エネルギー材料部門 先進高温材料ユニット
構造機能融合材料グループ グループリーダー
御手洗容子

環境・エネルギー材料部門 先進高温材料ユニット
構造機能融合材料グループ
平 徳海

環境・エネルギー材料部門 先進高温材料ユニット
構造機能融合材料グループ
北嶋具教

Ni 基超合金を Ti 合金で置き換える

燃料の使用量を減らし、二酸化炭素などの温暖化ガスの排出量を減らすためには、飛行機や自動車などのエンジンの熱効率を向上させる必要があります。そのためには、エンジンなどの耐熱性の向上と軽量化が重要です。

飛行機のジェットエンジンは、部位により作動時の温度が異なるため、低・中温域では Ti 合金、高温域では Ni 基超合金が使われています。NIMS では、これまで Ni 基超合金に関して精力的に研究がおこなわれてきました。

NIMS での高温材料の研究ポテンシャルをさらに活性化し、様々な条件、場所に使われる高温材料を提供できるように、このプロジェクトでは、高温 Ti 合金の研究をおこなっています。

Ti 合金の密度は 4.4g/cm^3 、Ni 基超合金の密度はおおよそ 9g/cm^3 であるため、エンジンに使われている Ni 基超合金を Ti 合金で置き換えることができればエンジン全体の重量減少につながり、燃費向上や温暖化ガス排出量削減に貢献することができます。

Ti 合金の耐用温度をあげていく

様々な高温用 Ti 合金がありますが、現在

最も耐用温度が高いものは 600°C 付近で使用されています。耐用温度をさらにあげることができれば、高温域で使用されている Ni 基超合金と置き換えることが可能になります。

従来の Ti 合金は様々な元素を添加することによる固溶強化と、 Ti_3Al やシリサイドなどの析出物による析出強化を利用して高温での強度を得ています。

このプロジェクトでは、耐用温度をあげるために、高温で安定な新たな析出物を活用した新しい合金設計を試みています。図1は、酸化物で析出強化した合金の 650°C でのクリープ試験結果です。クリープとは、高温で一定の応力下に材料を保持すると少しずつ変形する現象で、長時間の変形量が少ないほど優れた特性を示しています。 650°C という Ti 合金には高い温度で、800 時間経っても破断せず、変形した歪みも 1.5% と小さい値を示す合金を開発することに成功しました。¹⁾²⁾

また、Ti 合金にゲルマノイドという新しい析出物を生成させることに成功しました。図2に示すように、100-200nm という小さな析出物が規則正しく生成しています。このような析出物を利用して高温強度に優れた合金の設計をおこなっています。

高温形状記憶合金の開発

さらに、新しい試みとして、高温形状記憶合金の開発もおこなっています³⁾。形状記憶合金は、相変態を利用した材料で、温度が変わると形が元に戻ります。現在 100°C 以下で使える合金しかありませんが、 400°C 以上で機能する形状記憶合金が開発されると、ジェットエンジンなどの動的な部品に使うことが可能となり、これまでセンサーで温度を探知してモーターで動かしていた機構を、より簡単な、温度変化により材料が勝手に動くことによって作動する機構に変えることができます。

今までの高温材料研究は、材料の耐熱温度をあげるにより従来のシステムを効率的に使うものでしたが、高温形状記憶合金の研究は、システムそのものを大きく変える可能性を秘めています。

参考文献

1. D. H. Ping, S. Q. Wu, Y. Yamabe-Mitarai, Key Eng. Mater., 520(2012), 57-62.
2. W. L. Xiao, S. Q. Wu, D. H. Ping, H. Murakami, Y. Yamabe-Mitarai, Mater. Chem. Phys., 136 (2012), 1015-2.
3. M. Kawakita, M. Takahashi, S. Takahashi, Y. Yamabe-Mitarai, Mater. Letter, 89 (2012), 336-338.

グループURL

<http://www.nims.go.jp/units/high-temp-mat-u/functional-structure-mat-g/>

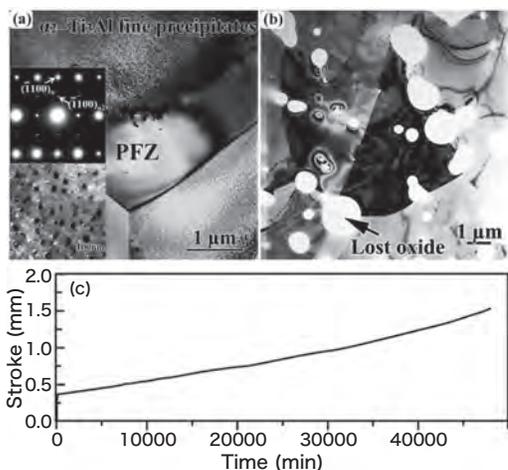


図1 開発合金の組織とクリープ特性
(a)高温で粗大化すると脆くなる析出物が消え、(b)高温で安定な酸化物が生成

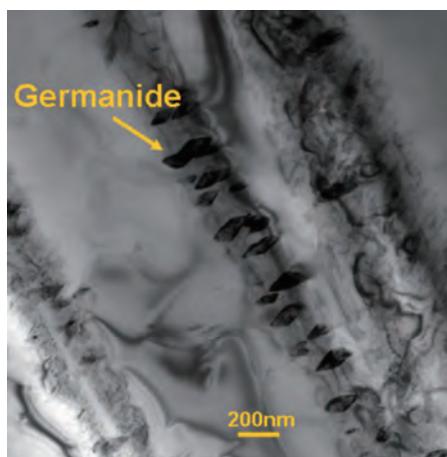


図2 開発合金に生成した新しい析出物



摩擦が小さい高温潤滑コーティング薄膜をつくりだす

環境・エネルギー材料部門
先進高温材料ユニット
極限トライボロジーグループ グループリーダー
土佐正弘

環境・エネルギー材料部門
先進高温材料ユニット
極限トライボロジーグループ
笠原 章・鈴木 裕・本田博史・佐々木道子

MANA- ナノマテリアル分野
ナノエレクトロニクス材料ユニット
半導体デバイス材料グループ
後藤真宏

高温・高湿度の環境で、部材表面の酸化反応による摩擦が増大している

社会の低炭素化を推進するべくエネルギーの有効利用の観点から、ベアリングやギヤなど機械駆動によるフリクションロスを小さくできる低摩擦材料の研究開発が注目されています。

従来の潤滑に用いられているのが潤滑オイルですが、摩擦熱の冷却機能を兼ねるために機械駆動時には大量に使用されています。オイル添加剤には有害物質が含まれていることが多く、添加剤による駆動部の経年劣化が早まったり、廃油処理の問題などもあり、環境への汚染が懸念されています。

オイルを使用しない、もしくは、極力減らすことができる固体潤滑材料として、硫化物系、炭素・炭化物系など様々なセラミックスが使用されています。これらの材料では、ガスタービンや蒸気タービンなど高温・高湿度環境の腐食雰囲気では材料表面が酸化反応してしまい、結果として摩擦は増大し、これも問題になってしまいます。

プロセスを精密に制御し、高温潤滑コーティングを開発

そこで、高温での耐酸性や耐食性、さらには、耐久性などに優れた酸化物や窒化物などを潤滑薄膜材料としてコーティングすることにより、機械駆動部分に応用する手法が

期待されています。

私たちのグループでは、これまで酸化銅¹⁾、酸化亜鉛(ZnO)²⁾、窒化硼素(BN)などのセラミックスをコーティングする際に、プロセスを精密に制御することによって、より高温な条件下での潤滑コーティング手法の開発を推しすすめてきました。

酸化亜鉛は、原料が豊富で有害物質を含まず、さらに昇華温度が1300°C以上と高温対応材料であるために酸化雰囲気での安定性が期待されます。しかしながら、酸化亜鉛焼結体の摩擦係数(μ)は約0.6と高く、従来のスパッタコーティングで作製された酸化亜鉛膜においても摩擦係数は約0.3であり、まだ高いという問題点がありました。

そこで、コンビナトリアル手法を用いて酸化亜鉛を生成し、コーティングの結晶配向を高精度に制御可能にしました。それにより、スパッタコーティングでも摩擦係数が大幅に低減可能であることを見出しました。

さらに、この生成された酸化亜鉛においては、オイル中においても電気的な極性相互作用が発現することも見だし、オイル中添加分子により一層の摩擦を低減することに成功しました。

高硬度の窒化硼素コーティング膜をつくり、高温でも低摩擦に

窒化硼素は、優れた耐熱・耐食セラミック

スです。この結晶構造を立方晶とすると、非常に硬度の高い材料となり、高温においても耐久性が大幅に向上することが期待されます。

この立方晶結晶構造の窒化硼素を400°C以上の高温でも摩擦を測定するため、高温トライボロジー評価装置を設計・試作しました(図1に模式図とその測定例を示す)。

私たちは磁界励起型イオンプレーティングシステムを用いて六方晶と立方晶の窒化硼素が混在するコーティング膜を作製しました。作製されたコーティング膜を、評価装置を用いて、大気中で室温から高温にいたるまでの摩擦係数の変動を測定しました。結果、図2に示すように広い温度域にわたって摩擦係数が低くなる特性が観察されました。

今後も高温での潤滑性能の向上ならびに長寿命化を推進していきます。

1. M.Goto, A.Kasahara and M.Tosa: Applied Surface Science, 252(2006), 2482-2487.
2. M.Goto, A.Kasahara and M.Tosa: Tribology Letters, 43(2011), 155-161.

グループURL
http://www.nims.go.jp/group/g_tribology/index.html

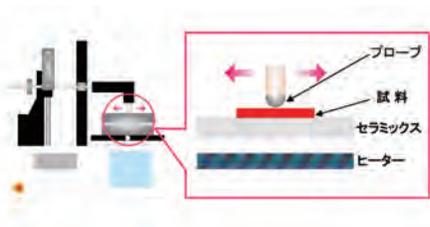
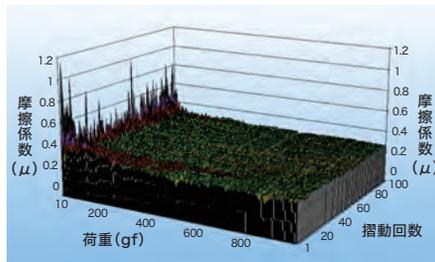


図1 (a) 試作した高温トライボロジー評価装置の模式図



(b) 開発した窒化硼素コーティングの撓動摩擦係数の荷重や回数による変動(大気中約600°Cにおいて)を示す

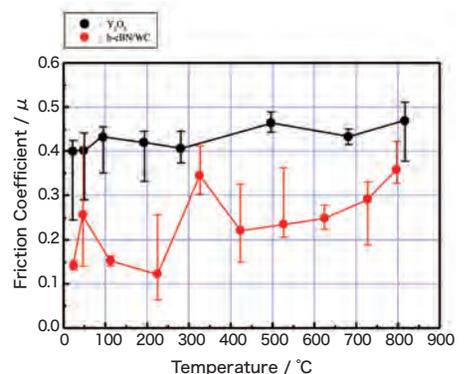


図2 開発した窒化硼素コーティング(h-cBN/WC)の各温度における荷重100gfで100回撓動後の摩擦係数(μ)。参考にY₂O₃板の測定値も併記。なお、エラーバーは最大と最小の摩擦係数

とさまさひろ 博士(工学)。1983年NRIM研究員、2006年からグループリーダー。専門は、真空技術、表面改質、表面分析、薄膜工学。 / かさはらあきら 工学士。1985年NRIM研究員、2003年から主幹研究員。専門は、機械工学、トライボロジー計測。 / すずきひろし 修士(工学)。1991年NRIM研究員、1998年から主任研究員。専門は、プラズマCVD、シリコン同位体分離、ナノワイヤー作製。 / ほんだひろし 博士(工学)。2000年NRIM研究員、2012年から主任研究員。専門は、レーザー加工。 / ささきみちこ 博士(工学)。2005年工学院大院工学研究科博士課程修了。2011年よりNIMSポスドク研究員。専門は薄膜工学。 / ごとうまさひろ 博士(理学)。1994年名古屋大院理学研究科宇宙物理学専攻博士課程修了。現在、MANAナノエレクトロニクス材料ユニットMANA研究者。

先進高効率火力発電を可能にする新しいフェライト耐熱鋼

環境・エネルギー材料部門 先進高温材料ユニット
構造機能融合材料グループ
戸田佳明

火力発電プラントのエネルギー効率向上が急務

東日本大震災による原子力発電所での事故以来、日本の総発電量の大半を火力発電所が担っています。化石燃料の燃焼による二酸化炭素の排出量は、日本の全排出量の37%にまで増えました。天然ガスなどの輸入量も増加し、経済的な問題にも発展しています。エネルギー資源の節約や二酸化炭素排出量削減のため、火力発電プラントのエネルギー効率向上が求められています。

火力発電プラントのエネルギー効率を向上させるには、蒸気タービンを回す蒸気の高圧化が有効です。近年の高効率火力発電プラントでは、温度600°C、圧力25MPaの蒸気で操業され、熱効率は42%です。これを温度700°C、圧力35MPaで操業できれば、熱効率は46%に向上します。すると、大型火力発電プラント1基当たり、年間で約18万トンの石炭が節約でき、約42万トンの二酸化炭素排出量が削減できます。

高温構造部材は長時間クリープ強度が重要

金属材料は原子の拡散や転位の移動により、高温では低応力でも塑性変形が時間とともに進行し破断に至ります（クリープ変形）。火力発電プラントでは、蒸気に曝される高温構造部材の10万時間（約11年5ヶ月）後のクリープ破断強度が、蒸気条件を決める指標となります。ですから、蒸気の高圧化には、長時間のクリープ強度を高めた耐熱材料の開発が急務なのです。

近年の火力発電プラントで使用されている9～12%クロムフェライト耐熱鋼は、転位密度の高いラスおよびブロック構造の中に微細な炭窒化物を析出させた焼戻しマルテンサイト組織で強化されています。しかし、高温で長時間使用中に、ラス構造の回復や析出物の凝集粗大化が起こり、クリープ強度が急激に低下することが問題になりました。

フェライト母相を金属間化合物で析出強化

それに対しNIMSでは、既存鋼よりもクロムを多く添加し、熱処理により転位密度を少なくしたフェライト母相を、金属間化合物で析出強化した新しい耐熱鋼（図1）を開発しました。図2に開発鋼と既存鋼の650、700、750°Cにおけるクリープ破断強度を、ラーソン・ミラー・パラメータ(LMP)^{注1}で整理して示しました。図中の垂直線は、650°Cと700°Cの10万時間に相当するLMP値です。これより、開発された鋼の10万時間クリープ破断強度は、650°Cで130MPa、700°Cで45MPaと推定でき、長時間クリープ強度を既存鋼の2倍に向上させることに成功しました。

この開発鋼は、クロムが既存鋼よりも多く添加されているため、火力発電プラントの高温構造部材に必要な耐水蒸気酸化特性も優れていると考えています。低炭素化社会の実現に大いに貢献できると期待されるので、実用化のための研究を続けていきます。

注1 ラーソン・ミラー・パラメータ：クリープ試験温度の違いを補完し、同じ基準でクリープ破断時間を比べられるようにした値。

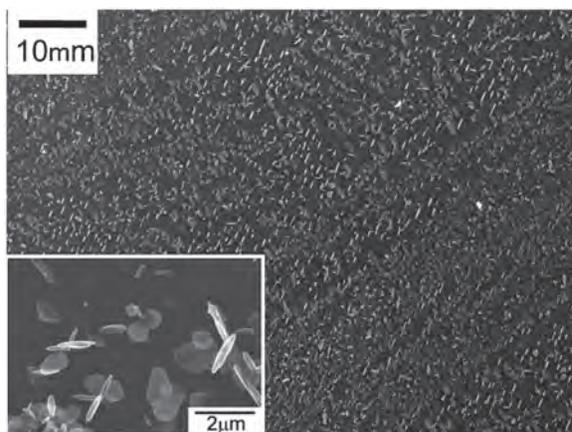


図1 金属間化合物により析出強化した新しいフェライト耐熱鋼の電子顕微鏡写真

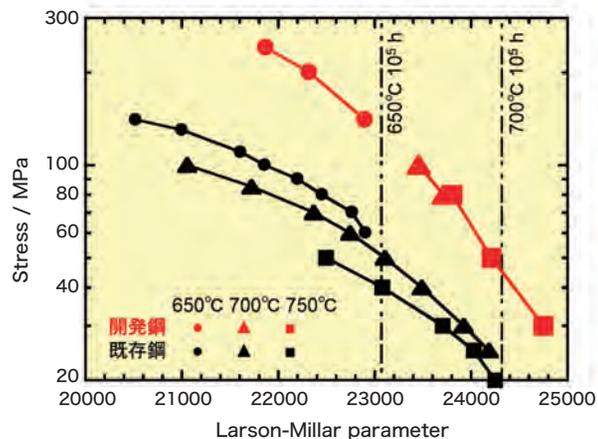


図2 開発鋼と既存鋼のクリープ破断強度をラーソン・ミラー・パラメータで整理して示す

とだ よしあき 博士(工学)。2000年名古屋工業大学大学院工学研究科博士後期課程修了、同年金属材料技術研究所任期付研究員、2001年NIMS任期付若手研究員、2003年NIMS研究員、2007年主任研究員。2010年横浜国立大学大学院工学研究院客員准教授(併任)。



最高温度 750°Cでの応用を目指した高性能鑄造・鍛造合金の開発

環境・エネルギー材料部門 先進高温材料ユニット
高性能合金グループ グループリーダー
谷 月峰

環境・エネルギー材料部門 先進高温材料ユニット
高性能合金グループ
鍾 志宏・袁 勇・施展

700°C級先進超々臨界圧発電所が ターゲット

環境負荷の軽減や省エネルギーのため、高効率な発電が強く求められています。先進超々臨界圧 (A-USC) 発電所が 35MPa/700°C /720°C /720°C^{注1)} という蒸気条件またはこれ以上の条件で運転できる高度な鑄造・鍛造合金を開発するために、多大な努力がなされてきました。このような発電所は、700°C級の先進超々臨界圧 (A-USC) 発電所と呼ばれています。

過去数十年におよぶ鉄や鋼の研究開発により、発電所の動作温度と動作圧力、さらにタービン効率を飛躍的に向上させるボイラー材やローター材が開発されてきました。それでも、従来のボイラー材やローター材に使用されている鋼は、耐熱温度が約650°Cであるため、700°C級のA-USC発電所の蒸気タービンには使用できません。

したがって、耐熱温度が鉄や鋼よりも高いNi基超合金を使用する必要があります。また、長期的なクリープ強度 (通常は100,000時間のクリープ破断強度のこと) も、700°C級A-USC発電所のボイラー (高圧蒸気管、高圧蒸気ヘッド、過熱管、水管等) やローターのような基幹ユニットに使用する部材を、このNi基超合金に限定します。しかし、既存のNi基超合金には、構造安定性、溶接性、製造の容易性、コストなどの面で、いくつかの欠点があります。そのため、主蒸気温度が700°C以上である蒸気タービンの材料開発には、よりいっそうの取り組みが求められます。

最高 750°Cまで使用できる 合金の開発

私たちのグループは、700°C級A-USC発電所の主要材料となりうる、最高750°Cまで使用できる高性能で低コストの新しい鑄造・

鍛造合金の開発を目指しています。

新しいFe-Ni基超合金は、SINM合金と呼ばれ、新しいコンセプトをもとに設計された合金で、加工性と高温強度に優れた材料です (図)。SINM合金は150MPaの負荷における0.2%歪みクリープ寿命で、従来材のGH2984Ni-Fe基合金に対して60°Cの優位性があります。また、新世代の鑄造・鍛造 (C&W) Ni-Co基耐熱合金は、TMW合金と呼ばれるもので、現在使用中のU720Li超合金に対して75°Cの優位性があります。

注1：主蒸気圧力35MPa、主蒸気温度700°C、第一段と第二段の再熱蒸気温度が720°Cの2段再熱の意。

1. Y. Gu, H. Harada, C. Y. Cui, D. H. Ping, A. Sato and J. Fujioka: Scripta Materialia, 55(2006), 815-818.
2. Y. Yuan, Y. Gu, C. Cui, T. Osada, T. Tetsui, H. Harada: Adv. Eng. Mater., 13(2011), 296-300.
3. Z. Zhong, Y. Gu, T. Osada, Y. Yuan, T. Yokokawa, T. Tetsui, H. Harada: Metall. Mater. Trans. A, 43 (2012), 1017.

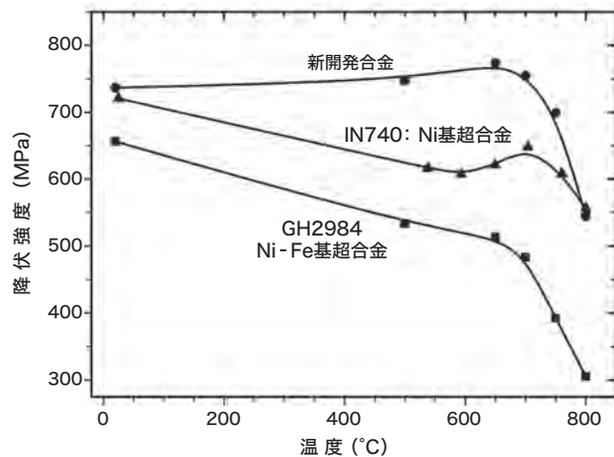
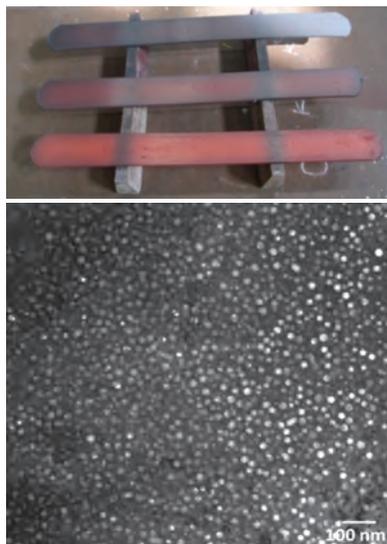


図 新鉄基超合金の加工性、微細組織と高温引張特性

グユウフェン 博士(工学)。2003年NIMS研究員、2008年から同グループリーダー。 / ソン ジホン 博士(エネルギー科学)。2010年4月からNIMSポスドク研究員。 / ユエン ヨン 博士(工学)。2006年中国科学院固体物理所研究員、2009年からNIMSポスドク研究員。 / シー ザン 博士(工学)。2007年中国のアモイ大学助教授、2012年からNIMSポスドク研究員。

材料に合わせたコーティング手法の設計

環境・エネルギー材料部門 先進高温材料ユニット
高温表面キネティクスグループ グループリーダー
村上秀之

環境・エネルギー材料部門 先進高温材料ユニット
高温表面キネティクスグループ
張 炳國

環境・エネルギー材料部門 先進高温材料ユニット
構造機能融合材料グループ
北嶋具教

高温強度の向上と耐酸化性

高温で用いられる材料には、使用される温度における力学的な強度に加え、酸化や腐食にも耐える化学的安定性が求められます。本プロジェクトの開発対象であるTi合金は、高温強度の向上に関する材料設計の提案は多いのですが、耐酸化特性が十分でないために実用化に向けて大きな障壁があります。このように部材に求められる全ての特性が、生地となる材料基材で満たされない場合、コーティングなどを用いて特性を補完することが必要になります。コーティングによって十分な耐酸化特性が得られるのなら、実用化の可能性も大いに高まります。

ただ、だからといって表面を耐酸化特性に優れた材料で覆うだけでは十分ではありません。基材とは異なる種類の材料で覆い、それを高温にするわけですから、基材と被覆材の間で元素が拡散し、基材の力学特性を悪くするような相が生成する可能性があります。また、拡散によって被覆材に備わっていた耐酸化特性が悪くなる可能性もあります。このように、基材の特性を損なわず、また初期の特性を長く維持することができるようなコーティング材およびプロセスを開発しなくてはなりません。

材料開発とコーティング設計を連携

このように材料の開発とそれに適したコーティングの設計はまさに表裏一体をなすものなのですが、これらの研究はそれぞれ独自にすすめられる傾向にあるため、開発のスピードが鈍くなりがちです。

そこで本プロジェクトでは、材料開発グループとコーティンググループが密接に連携し、合金とコーティングの最適なマッチングを効率的かつ迅速に見つけ、評価するという体制を基本とした研究をすすめています。以下、その例について紹介します。

合金にアルミナイズ表面処理を施す

私たちのユニットでは、Ti合金にScを添加することで、室温および高温における引っ張り強度が向上することを見出しました¹⁾。ところが、得られた合金を空气中で高温にすると表面が酸化してぼろぼろになってしまいます。また、この酸化傾向は図1に示す様にSc添加量が増加するにつれて顕著になることがわかりました。

そこで、それぞれの合金にアルミナイズという表面処理を施しました。アルミナイズは一種の化学蒸気堆積法で、試料をAl、Al₂O₃、NH₄Cl混合粉中に埋め込み、不活性

雰囲気中で加熱することによって、試料表面にAl濃度の高い膜を生成させるものです。このような処理を施した後に試料を大気中750°Cに保持した場合の保持時間と試料の質量変化との関係を示したものが図2になります。

試料は酸化によって質量が増加します。アルミナイズ処理を施していない材料の酸化が激しいこと、またSc添加量が増加するに従って酸化量が多くなること、アルミナイズを施すと酸化が極端に押さえられ、Sc添加量の影響も少なくなることなどがわかります。

このような新規開発材への表面処理手法を効率よく進めるためには、酸化過程を数値計算によってモデリングすることも必要です。最近、モデリングによってTi中に酸素が固溶し、Tiの結晶が歪んだ後に、酸化物になる過程が明らかになってきました。このほか、熱伝導が低く、熔融塩腐食に強いセラミックスコーティング材を開発する研究も進めています。

参考文献

1. WL Xiao, SQ Wu, DH Ping, H Murakami, Y Yamabe-Mitarai Effects of Sc addition on the microstructure and tensile properties of Ti-6.6 Al-5.5 Sn-1.8 Zr alloy, Materials Chemistry and Physics, 136(2012). 1015-1021.

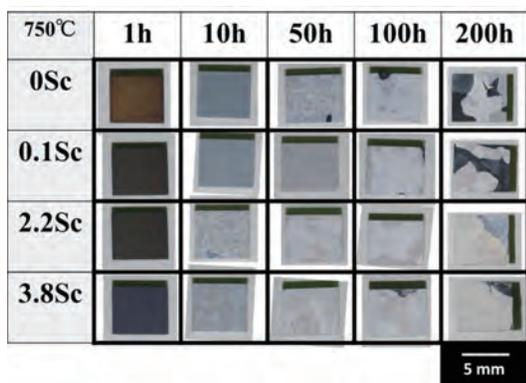


図1 試料を大気中750°Cに加熱し、一定時間保持した後の試料表面の変化

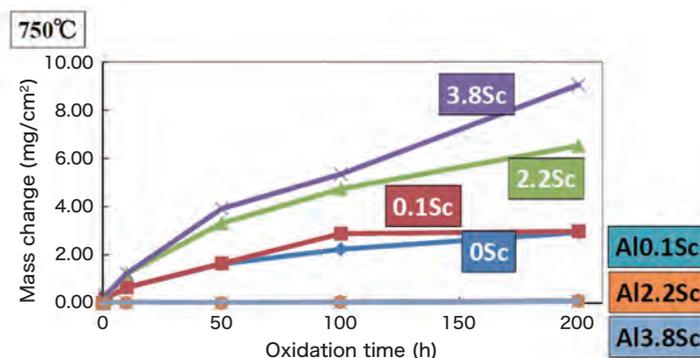


図2 試料を大気中750°Cに加熱した場合の試料の質量変化、試料の最初にAlがついたものはアルミナイズを施したものである。Scの前の数字はScの添加量（質量%）アルミナイズを施した試料は質量増加がほとんど無いことがわかる

むらかみ ひでゆき 1991年工博、1991年4月金属材料技術研究所研究員、2002年4月～2005年3月、東京大学マテリアル工学専攻助教授、2005年4月NIMS主席研究員、2011年4月グループリーダー。 / じゃんびょんくつ 1994年東京大学工学部材料学科工学博士、2007年4月～現在、NIMS主席研究員、2002年4月～2007年3月、(財)ファインセラミックスセンター主席研究員、2003年4月～2007年3月、名城大学非常勤講師。 / きたしま とものり プロフィールはP.5を参照。



Interview

合金と、コーティングの新しい関係。より高い温度に耐える金属材料を。

環境・エネルギー材料部門 先進高温材料ユニット ユニット長
コーティンググループ グループリーダー
黒田聖治

環境・エネルギー材料部門 先進高温材料ユニット
構造機能融合材料グループ グループリーダー
御手洗容子

航空機エンジンや発電用タービンの材料は、常に高温にさらされ続ける。

その耐環境性能は非常にタフなものを求められる。

耐える温度が100°C違えば、それだけエネルギー効率もよくなり、地球環境への影響も小さくなる。

だが、この100°C温度を上げるというのが、容易ではない。

その難問に取り組んでいるのが、この低炭素化社会を実現する耐熱・耐環境材料の開発プロジェクトだ。

合金の手法だけでなく、新たなコーティングというアプローチでこの難問に取り組んでいる。

なぜコーティングと合金なのか、何が難しいのか、プロジェクトリーダーの黒田聖治氏と、

構造機能融合材グループリーダーの御手洗容子氏に話してもらった。

——耐熱・耐環境材料を研究開発していくことの意義を、どうとらえていらっしゃいますか。

黒田: エネルギーをこれからどうしたらよいかというのは、世界中で大きな問題になっているわけです。原子力をどうするか、再生可能エネルギーをどのように導入するかなど、議

論はつきないんですが、ドイツのような選択肢もあるにせよ、発展途上国をはじめ世界全体をみわたせば、今後の20年ぐらいはやはり火力に頼らざるを得ないと思うんです。

そうすると石炭をきれいに使う、つまり、いかに化石燃料を効率よく燃やしてエネルギーを取り出すかが重要になってきます。そのために耐熱材料は鍵になります。温度をあげれば、効率はまちがいにあがるのですから。

——高い温度で燃やせばよいというわけですね。

黒田: 効率はまちがいにあがるんです。ただガスタービンなどではNOx(窒素酸化物)の問題もあるので一概に高めればよいといえないところもありますが……。また、従来型の火力発電だけでなく石炭液化や燃料電池とのコンバインドなど新しい発電方式による効率化も今後は重要になっていくでしょう。

航空機エンジンや発電用ガスタービンの内部の高温高圧の部分では、最高度の耐熱性と遠心力に耐えるクリープ強度などが必要で、そのための材料としてはニッケル基超合金のような最高度の耐熱性を有する金属材料にさらにTBC(サーマルバリアコーティング)をほどこして性能を高めています。こうした超高温材料もNIMSが世界的にトップレベルにある分野ですが、私たちのプロジェクトではちょっと視点を変えてもう少し低い温度で使う材料をめざしています。ひとつは鋼の系統の材料で、フェライト鋼を700°Cで使えるように、オーステナイト鋼を750°Cで使えることをめざしてい

ます。発電プラントの主蒸気管などに使う材料で、発電効率に直結する大事な材料ですが、一挙に100°Cあげようという高い目標です。

御手洗: 高温材料のむずかしさは、室温で使われる材料の強化法が通用しないことがあるということです。温度が上がると物理的に原子の動きが激しくなるので、せっかく制御した微細組織が粗大化したり、ナノ結晶が大きく成長したりして、変形抵抗が小さくなり変形しやすくなります。これを防ぐためには、これまで高温材料に対しておこなわれてきた方法で強化せざるを得ず、新しい方法はそれほどないのです。融点の問題もあり、使える材料も限られてきます。その中でブレイクスルーを探さなければいけません。

——新しいやり方を考えるには……？

御手洗: 教科書に書かれていないことはそんなに簡単には起こらないのです。ただ、例えば、これはグループメンバーの仕事ですが、鋼の世界で常識となっている強化法からはなれて、ニッケル合金で使われている強化法を鋼に応用したところうまくいきました。ブレイクスルーというほどではありませんが、他の合金の手法を試してみるとというやり方はあるかと思えます。それと、高温になったとき考えなければいけないのが酸化性の問題で、高温で酸素があると表面が酸化して酸化物ができてしまいます。それが材料の劣化につながります。したがって100°C温度をあげるためには、表面の酸化による劣化を防ぐためにニッケル



くらだ せいじ プロフィールはP.4を参照。

合金で行われているように耐酸化コーティングすることが必要になります。こうなると、今まではバルクのことだけを考えればよかったのが、周りの環境に応じたコーティング材料を見つけることが重要になります。100°Cへの挑戦はそういう意味で大変きびしいのです。

そこで、バルクの開発だけでなく、耐酸化性、コーティング材、膜とバルクの相互作用に注目しているグループなどが一緒に研究する必要があります。それがこのプロジェクトのおもしろいところです。

今、私が研究しているのは耐熱チタン合金ですが、従来の析出強化という手法を使いながら、今までに使われてこなかった析出物で、より効果的な強化法を、グループのメンバーと考えています。また、高温形状記憶合金というものも研究しています。これは、高温で形状回復、という機能を持った材料です。この合金開発が成功すると、システム設計を変える可能性があります。従来の耐熱温度をあげる高温材料の研究は、システムの設計はそのまま熱効率をあげるやり方ですが、高温形状記憶合金は、システムそのものの設計を変えることにより熱効率をあげられる可能性もあり、今までの高温材料にはなかった面白さがあります。

——原子をいじるというところまでいくこともあるんですか。

黒田：そうですね。コーティングの組成をどういうふうにしたらよいかとか、基材とのあいだで反応してもろくなったりはがれたりしてしまうこともあるので、高温でどんな反応が起こるかを予測するというのも新しいテーマですね。

——耐熱性が時間とともに下がっていくこともあると思うんですが、それにはどんな対応をなさっているんですか。

御手洗：微細組織の安定性ということになります。拡散をどうやって防ぐか、つまり原子の動きをどうやって遅くするかということです。一定の状態をできるだけ長く保つようにしてやる必要があります。発電所などでは、耐熱性をあげなくても、同じ温度でより長く使える材料を提供するだけでも、大きなインパクトがあります。

——ところで、100°Cアップという数値目標は相当きびしい数字ですか。

黒田：相当チャレンジングな数字ですね。そのくらいやれるとはっきり効果が出るという目標ですが、6割程度の達成率でも、産業界にとってはかなり有効な成果になると思います。NIMSは目標達成を目指します。

——目標達成と実用化のあいだにギャップはあるのでしょうか。

御手洗：それはあります。いちばん大きな問題はサンプルの大きさでしょう。私たちの実験している小さいサンプルと同じ特性をもったものが工場で作る大きなものでできるかどうかということです。そのほかに、部品をつくる時にはさまざまな材料と組み合わせでいきますが、異種材料同士を接合するときに問題が起こることもよくあります。新しい材料の基礎的な可能性を見い出して、実用化に近づいたときには企業と共同研究をします。

——コーティングの未来は。

黒田：とにかくさまざまな材料やプロセスが考えられ、良いものが実用化されています。耐熱性を増すためのコーティングであるだけでなく、熱ショックに強い膜をつくるのも一つの方向です。そういう意味では鳥の羽根などは究極の構造かもしれませんね。空気をたくさん抱え込んでいて、ショックに極めて強い。生物の構造に学ぶのも必要かもしれません。

——コストというものを意識なさいますか。

御手洗：もちろん、ある程度考えないと実際に使ってもらいけませんから。ただ、それ以上に大切なのは材料の特性をいかに生かすかということだと思います。ニッケル基超合金は高温で強度が高いため、室温で機械加工できません。しかし、ジェットエンジンなど苛酷な環境で使うことができる材料としてはニッケル基超合金以外にはないため、製造コストがかかっても精密鍛造のような特別な製法を使っています。他の材料では追従できない特性があれば、多少プロセスコストがかかっても使ってもらえる可能性はあると思います。コストパフォーマンスが大事なのだと思います。

——研究者としての喜びは……

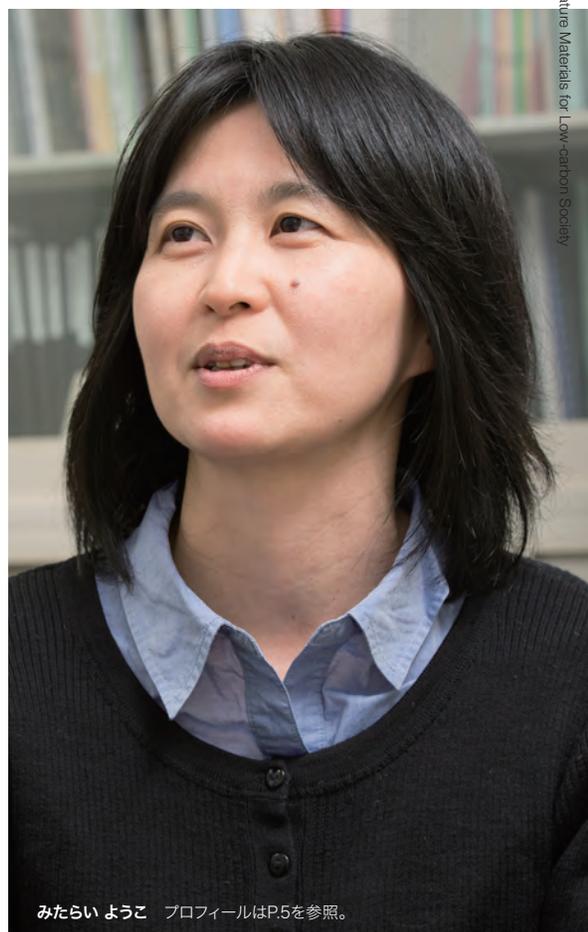
御手洗：自分のつくった合金を実用に使ってもらうまでにはなかなかいかないのですが、新しい材料を作るときに、いい特性があるのでないかなどいろいろ妄想をはたかすことは楽しいですね。

黒田：人が知らないことをはじめて見つけたときはうれしいですね。

——マネージャーとしての苦心は……

黒田：研究者は皆研究熱心なので、苦心はあまりないんですが、目標をしっかり持ってうまくいかないときめげないように接したいと考えています。そのためにきちんと予算をとってくるのもつとめだといえるでしょう。良い成果をしっかり実用化につなげていくのも大事です。

御手洗：苦心は特にありませんが、研究者として面白いと思ったことはやってもらっています。本当に面白いと思ったところからいい研究ができると思います。■



みたらい ようこ プロフィールはP.5を参照。

1 NIMS 新理事に 三浦春政氏が就任

NIMSでは4月1日付けで新理事を下記の通り決定しました。任期は2013年4月1日からとなります。



理事 三浦 春政

東京大学法学部卒。文部省大学局、生涯学習政策局、高等教育局、内閣府政策統括官(科学技術政策担当)付参事官、文部科学省研究振興局、三重大学理事・事務局長、東京芸術大学理事・副学長、お茶の水女子大学副学長などを経て2013年独立行政法人物質・材料研究機構理事。

2 平成 25 年度 科学技術分野の文部科学大臣表彰を受賞

4月16日、平成25年度科学技術分野の文部科学大臣表彰の表彰式が行われ、NIMS職員6名が表彰されました。この表彰は、科学技術に関する研究開発、理解増進などにおいて顕著な成果をおさめた人々の功績をたたえることで、科学技術に携わる人々の意欲向上を図り、日本の科学技術水準の向上に寄与することを目的として文部科学省が定めたものです。受賞者は次の通りです。

■科学技術賞(開発部門)

業績名:
有機溶媒耐性の
高性能濾過フィルターの開発
先端的共通技術部門高分子材料
ユニット長
一ノ瀬 泉

■科学技術賞(研究部門)

業績名:
層状化合物の剥離による
ナノシートの創製と応用の研究
NIMSフェロー
佐々木 高義

■若手科学者賞

業績名:
マルチフェロイック性等を
有する新規酸化化合物材料の研究
国際ナノアーキテクトニクス研究拠点
独立研究者
Alexei Belik

業績名:
低次元半導体ナノ材料を基軸とする
自己組織化機能材料の研究
環境・エネルギー材料部門
環境再生材料ユニット
触媒機能材料グループ 主幹研究員
内藤昌信

業績名:
有機塩橋物質の
電子機能開発の研究
先端的共通技術部門
高分子材料ユニット
有機材料グループ 主幹研究員
小林由佳

業績名:
機能性無機ナノ多孔体の
合成と応用の研究
国際ナノアーキテクトニクス研究拠点
独立研究者
山内悠輔



文部科学大臣表彰を
うけたNIMSの6名

3 科学技術週間 一般公開「物質と材料のふしぎ」開催

4月17日(水)、21日(日)の2日間、NIMSでは施設公開および青少年特別行事をおこないました。これは、文部科学省の第54回科学技術週間にあわせてひらかれたものです。今年は、昨年に引き続き物質・材料研究についての理解を深めてほしいとの思いから、開催テーマを「物質と材料のふしぎ」とし、実演や実験を含む、全52タイトルを公開しました。多くの来場者があり、参加者数は両日をあわせて1400名を超えました。

17日には、千現・並木・桜の各地区において施設公開とともに、「超伝導とダイヤモンドと霧箱の実験」「君も使ってみよう電子顕微鏡」「ナノスケ-

ールの世界:表面のナノ構造を見る」「磁石で水が浮く? 踊る一円玉」など、50件余りの研究紹介や実験の実演をおこないました。身近な材料が持つ不思議な性質や有用性などに対して、多くの来場者から驚きの声寄せられました。

並木地区では、市民を対象としたサイエンス講

演「生物から学ぶナノテクノロジー」(細田奈麻絵ハイブリッド材料ユニット)がおこなわれ、千現地区でもサイエンス・カフェが開催されました。

また、千現地区近隣の小学校からは児童300名余りも見学を訪れ、賑わいをみせました。

21日には、千現地区で「手作りファンデーション講座」「ピュータークラフト(すずを使ったメダルづくり)」「オリジナルキーホルダー」など合計で8つのイベントがおこなわれました。



千現地区の超伝導実験



並木地区のサイエンス講演



21日の鉄を溶かす実験



すずのメダルづくりに挑戦!

4 「科学技術フェスタ in 京都」 出展報告

NIMSは、3月16日と17日、京都パルスプラザ(京都市伏見区)にて開催された「科学技術フェスタin京都」に出展しました。

科学・技術フェスタは、科学・技術コミュニケーション活動の代表的な祭典として、最先端の科学・技術の成果などを将来の科学技術を担う青少年を中心に国民にわかりやすく発表することを

目的としており、内閣府や文部科学省などの省庁とNIMSなどの独立行政法人が主催しました。

NIMSでは、環境・資源・エネルギー材料に関する研究成果を紹介するとともに、「低温と超伝導材料」、「磁石と磁性材料」、「熱と材料」などの実験教室や、さらにオリジナルキーホルダー作りや金属材料の名前当てクイズを実施しました。また、国際



実験教室の様子

ナノアーキテクトニクス研究拠点(MANA)も世界トップレベル研究拠点コーナーに出展しました。