

機械構造用新材料開発への新しい試み

吉村 博文*

A new phase in the development of machine construction materials

Hirofumi Yoshimura

Abstract

Future materials for machine construction must be more advanced and new functional, and easier to recycle at the same time. This paper describes the potential of use of hydrogen(H), oxygen(O), and nitrogen(N), the elements that make up air and water in the natural world, in developing new materials with these properties.

The first trial was conducted on titanium based materials that easily absorb hydrogen. Instead of adding or increasing alloying elements to materials, the high performance and new function of the materials can be obtained through the process of hydrogenation and dehydrogenation. It presents a mezzoscopic structure, leading to an improvement in mechanical properties. The hydrogen treatments is useful for the development of new functional materials.

In the next trials, oxygen and nitrogen will be used to enhance the performance and function of materials based on simple elements compositions that are easier to recycle.

Keywords : machine construction materials, function, recycle, hydrogen, oxygen, nitrogen

1. 緒 言

1.1. 社会的背景

これから世に送りだされる構造機器、例えば機械的、電氣的構造機器は、地球にやさしくかつ高性能を有するものでなければならない。その対象の代表例が自動車、列車、航空機などの輸送機器であり、そのための研究開発が現在精力的に行われている。自動車の軽量化による環境対策などはその好例であろう。

これらの性能向上には、機構的開発に加えて、材料自身の性能向上あるいは新機能創出に頼るところも大きい。極言すれば、これからの構造機器の性能向上は材料開発によるしかないともいわれている。

かかる背景のもと、材料の力学的性質面での今後の研究開発の方向は、強度のより一層の向上に加えて、材料自身の信頼性、また今まであまり目立たなかった超塑性などの機能向上のための処理方法に強い関心が集められている。これは電気機器における磁性材料などで要求される物理的性質などの新機能創出研究においても同じことがいえそうである。

このための創造的研究アプローチはますますその必要性をましてきているが、これを担うのが若い頭脳を

*機械工学科

有する大学、特に大学院であろう。近年の大学における機械系、電気系学科における材料研究の充実ぶり、また材料系学科での物性部門の強化も、その傾向の一つといえよう。

1.2. 環境、資源を考慮した新材料の開発

材料には、より一層の高性能化、新機能創出が求められている反面、その機械が老朽化して破棄されるとき材料の処理、つまりリサイクルという頭の痛い、しかし解決しなければならない重要な問題がある。

従来、多くの性能を要求されてきた機械材料の開発には、材料そのものの組成を変えて性能を向上させるいわゆる合金成分添加法がとられて、これによって成分の異なった少量多品種型材料が世に競って出されてきた。例えば、昭和30年代よりの高張力鋼開発がそのよい例であり、その種類たるや膨大なものになっている。鉄鋼材料では、材料のリサイクルに関しては、添加元素が比較的微量であるために、その成分除去は、それほど問題にならないのかもしれないが、例えばチタン系材料などでは高融点材料であるばかりか合金元素の種類も多く、かつ含有割合も高いためにその再分離は、並大抵ではないはずである。このやり方では、これからの環境、資源確保あるいはスクラップの処理などにみられるように材料のリサイクル面で多くの問題を残し、好ましい方法ではない。合金元素を添加する従来の成分設計による新材料開発の方法はもう限界にきているといわざるを得ない。

多成分系材料はもうふやせない。地球にやさしく、しかもリサイクル性のよい材料開発手法はないものであろうか？

材料、とりわけ金属材料の資源は、鉱石であり、その大部分は、多量の水分を含んだ酸化物である。材料の素材は、これを還元精錬し酸素を取り除いて造られ、これをもとに実情に見合った特定の性能を有する、しかも使い易い状態に加工して社会に供されている。

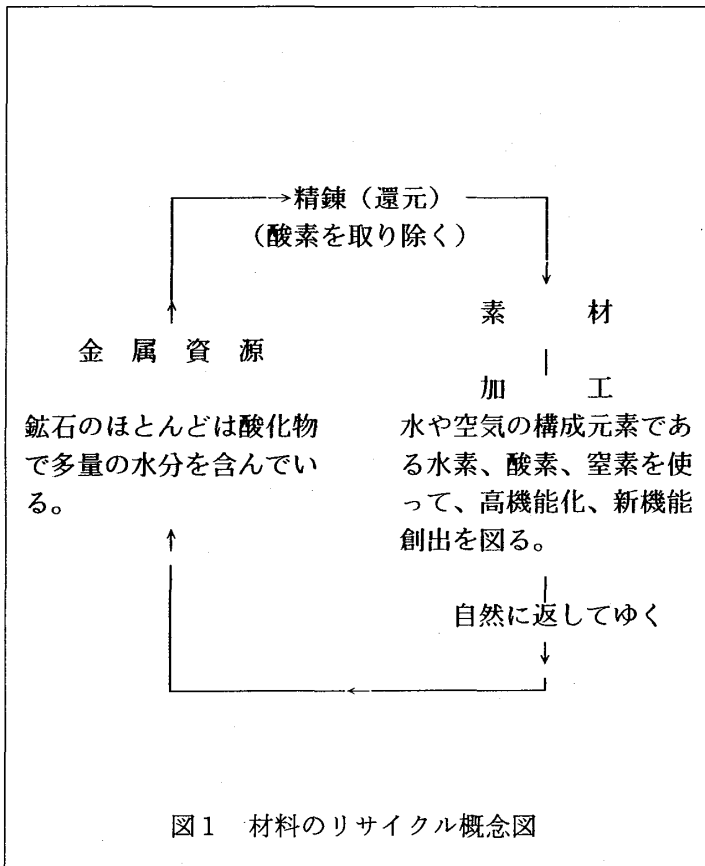


図1 材料のリサイクル概念図

材料のものが、鉱石、すなわち水分を多く含んだ酸化物であるならば、材料の加工過程において、これらの構成元素をもっと有効に使ってみてはどうであろうか。そうすれば、材料自身は、鉱石から金属素材に、そして製品に加工され、そしてまた自然の状態へと帰ってゆく、いわゆる自然条件に逆らわないサイクルによって環境にも、資源にも害を及ぼすことがなくてすむはずである(図1)。

これからの材料開発は、環境、資源対策を考慮して、材料のベース成分を変えないで、後処理によって機能向上あるいは新機能創出を行わなければならない。

ここで注目すべきことは、材料のリサイクルを考えるときは、自然現象を対象とした大きな地球規模での立案であるのに対して、材料の高機能化、新機能創出のための研究手法は、きわめて小さなミクロ的な追求であることである。それは、材料の性質を左右している因子は、一つの結晶粒径あるいは原子間結

合力、あるいは転位のすべり変形抵抗といったきわめてミクロな世界の現象にあるからである。

2. 新材料開発への新しい試み

機能性向上とリサイクルを考慮したガス原子 (H, O, N) の利用

上記のような考え方のもとで、その手短かなアプローチとして可能なのが、ガス原子、つまり鉱石原料に付随し、かつ天然に大量に存在する水や空気の構成原子である水素 (H)、酸素 (O) そして窒素 (N) の利用である。これらを使って、従来の合金成分添加法と同等もしくはそれ以上の特性創出を目指すのである。ここでは、著者らが今までに行ってきたチタン系材料への適用の場合⁽¹⁾について紹介する。なお、ほぼ時を同じくして、磁性材料に適用された例⁽²⁾もある。

本法は、1992年末発表以来、日本金属学会をはじめ国際的にも取り上げられ、各方面から注目を集めている⁽³⁾⁽⁴⁾。

2.1. 強度部材、チタン合金の場合

構造用チタン系多結晶材料の高性能化、新機能創出への新しいアプローチとして、水素を利用する。これを、次の順で紹介する。

(1) これからの構造材料への要求特性に対する背景

(2) それに対応した開発の考え方

そして、

(3) チタン合金への水素処理適用と材質の向上の具体例

である。

2.1.1. 構造材料への要求特性 (微細粒化)

材料の高性能化、新機能創出のために、制御できる要因の一つに結晶粒径がある。これに関しては、古くから数多くの研究がなされているが、その研究対象範囲は大略 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ までのいわゆる細粒のものまでである。それが、近年構造材料に求められる結晶粒径は、 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ のいわゆる微細粒域へと変わってきた。その理由は2つある。一つは、まずこのように微細粒になるとどのような性能が得られるのだろうかという期待感と、もう一つは、このレベルの粒径を、かなりの大きさの材料で実用的にしかも手軽に得る方法が今のところないために、性能そのものの調査が十分に行われていない点にある。この範囲の粒径を有する材料を、最近メゾスコピック材料⁽⁵⁾と呼んで、研究がすすめられているが、これからの高機能化、新機能創出のための研究方向の一つであることにはまちがいない。

2.1.2. 研究アプローチ

(i) 「析出物と同じ大きさの結晶粒」をつくる

それでは、この微細粒組織が、従来の一般材料、例えば、鉄鋼材料などの金属組織において、みられたことがなかったであろうか？ そんなことはない。粒径が数 $10 \mu\text{m}$ の大きさを有する結晶粒のマトリックスに、 $1 \mu\text{m}$ 以下の微細な析出物が存在する例は多くみられ、その大きさも、場合によっては数 10Å すなわち数 nm になる場合もある。このような傾向は高性能材料ほど強い。つまり、通常の析出物でも、析出物そのものの大きさが、まさに微細粒なのである。

そこで著者らは、マトリックスの結晶粒の微細粒組織を得るアプローチの一つとして、「析出物と同じ大きさの結晶粒をつくる」ことに焦点をあてた。

(ii) 組織制御に有効な水素

元来、水素は構造材料を脆化させるので非常に嫌われ、極力低減しなければならない。従って今までにも水素の有害性とその低減法に関する研究は数多くなされてきている。しかし、本法では、これを積極的に利

用しようとするもので、ここで紹介するチタン合金では、必要なときのみ水素を吸蔵させ、適正な加工と熱処理を施し、しかるのち脱水素するのである。このことによって、予想もしえないほどの細粒な組織、いわゆる微細粒な組織がえられる⁽⁶⁾⁽⁷⁾。

(iii) 水素を簡単に吸蔵するチタン合金

チタン系の材料（チタン、チタン合金など）は、Ti-H系平衡状態図⁽⁸⁾からもわかるように、水素の固溶限が大きくかつ水素化物を形成することから、水素を多量に吸蔵する。ここで紹介する研究でも、材料への吸蔵量は質量で1%近くになっており、これを原子%で表すと50%近くになる。すなわち、チタン原子1個に対して、水素原子はほぼ1個の割合で固溶している。チタンの中に水素がぎっしりと詰まっている。水素吸蔵合金は、この機能を巧みに利用した材料であり、今までのチタン-水素に関する研究の中では、この合金に関する研究が非常に多い。また構造材料に関しては水素の有害性に関する研究が多く行われている⁽⁹⁾。これらに共通して、金属中の水素の挙動に関する基礎的な研究も多く紹介されている⁽¹⁰⁾。しかし水素を利用することによって、これまでのように合金元素を多量に添加することなく組織制御できるという研究は今までにない。やっと始まったばかりである。

従来の加工法とか、熱処理などの冶金処理法によっては、粒径 $1\mu\text{m}$ ないしそれ以下の組織を得ることは不可能に近い。それはなぜか、結局、それだけの再結晶の核を均一微細に分散させることが極めて難しいからである。ところが、上記の水素つまりガス原子を使えば可能となる。拡散速度は速いし、緻密にしかもどこにでも自由に動き回り、かつ極小の水素化物を極めて緻密に、かつ均一に分散形成させることができ、それが再結晶核生成サイトとしての役割を十分に発揮しうる機能を有しているからである⁽⁶⁾⁽⁷⁾。

(iv) 水素による微細粒化の原理

水素を吸蔵させてマトリックスの組織を細粒化させるには、固溶水素と水素化物をうまく使いこなさなければならぬ。多量の水素を吸蔵しうるチタン合金では、固溶水素による変態点の低下や高温での変形応力の低減、微細に析出する水素化物の有効活用、そしてその後の脱水素処理により、マトリックスに「析出物と同程度の大きさの微細な結晶粒をつくる」ことができる。この過程を図示すると図2のようになる。

すなわち、 $\alpha + \beta$ 型チタン合金に適量の水素を吸蔵させると、通常よりも低い温度での β 相域溶体化処理（以下 β 処理と記す）が可能となり、あらかじめ小さめの β 相粒を得ることができる。その後、マトリックスにより多くの転位を均一に分布させるために、

- (1) マルテンサイト (α_M) 変態による β 相の細分割化と α_M 相内への水素過飽和固溶と均一な転位の分布（図2(a)）。
- (2) 加工によるマトリックスでの転位セル組織の形成。これによる水素化物の緻密分散化と、そこでの高密度転位の局所導入（再結晶の核生成）（図2(b)）。
- (3) この状態より脱水素すると、マトリックスに水素化物とほぼ同じ大きさの結晶粒が形成される（図2(c)）。

特に(2)の水素を固溶したマトリックスからの水素化物析出を目的とした処理は、拡散、析出そして転位の局所導入といった、いわゆるナノスケール現象を利用したものであり、その後の(3)の水素化物からのマトリックスの微細結晶粒の形成を目的とした焼鈍処理は、少なくとも $1\mu\text{m}$ 以下の大きさの析出物から、ほぼ同程度の大きさの結晶粒を形成すべき制御すなわちメゾスケールな制御を行うものといえる。

(v) 水素化物による微細粒組織の形成

このような方法で本当に微細な結晶粒が形成されるかの検証を、超高圧透過電顕観察によって行った。その結果が図3である⁽¹¹⁾。

図3(a)の下部中央部に水素化物があるが、これより脱水素過程で、マトリックスに結晶粒を形成しはじめ(b)、そして最終的に粒径 $1\mu\text{m}$ ないし、それ以下の微細粒が形成される(c)。

このようにして、水素を使うことによって実用金属多結晶材料において微細粒組織が得られる。その光顕

およびSEM組織の代表例を図4に示す。

2.2. 微細粒材の力学的性質の特徴

次にこのような組織をもった材料の力学的性質の特徴について、Ti-6Al-4V合金（以下6-4合金と記す）の例を取り上げて記述する。

2.2.1. 高い引張および疲労強度⁽⁷⁾

粒径 $1\mu\text{m}$ 程度の微細粒化によって、強度（0.2%耐力、引張強さ）は著しく向上する（図5）。また、疲労特性も同じような傾向を示し、 $1\mu\text{m}$ の微細粒材の疲労限は、水素処理しない通常材（粒径約 $16\mu\text{m}$ ）に比べて約1.5倍近く向上する。

2.2.2. 高強度の割に高い伸び率

一般に結晶粒が細かくなると、それにともない強度は向上する。チタン系材料もこれによって高強度化するが伸びは一般的には低下する。

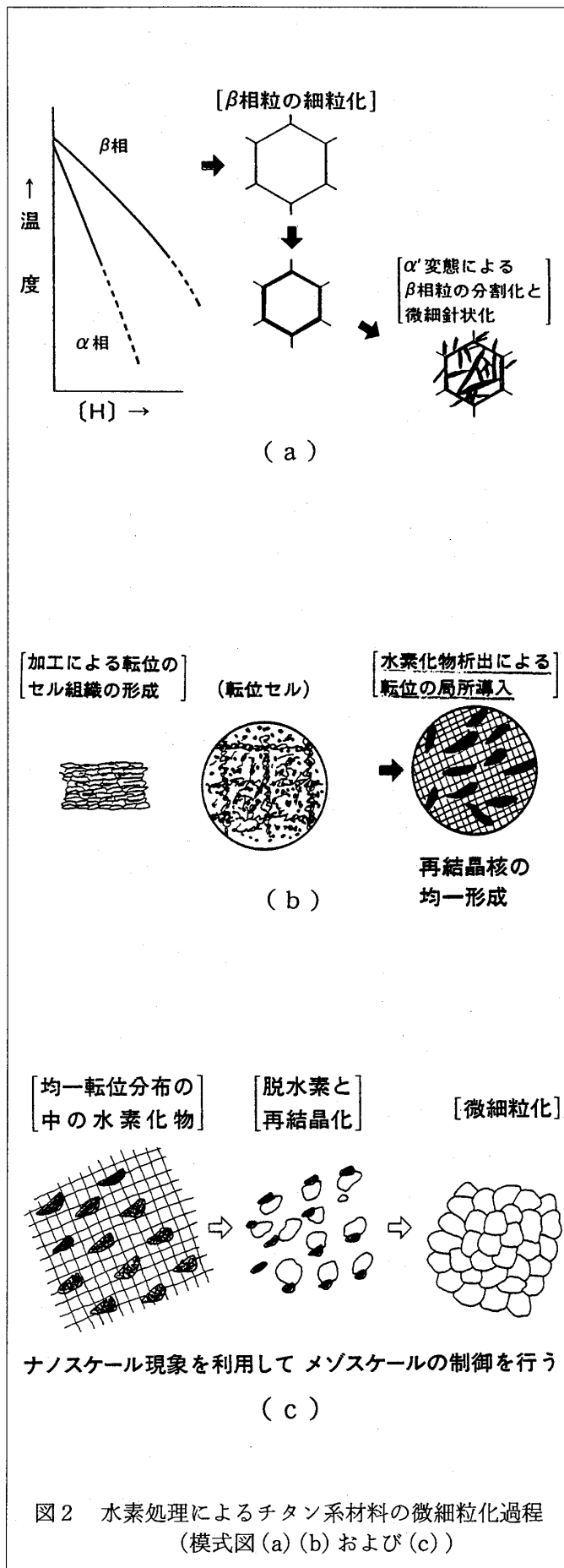
しかし、最近の研究⁽¹²⁾によると、粒径約 $3\mu\text{m}$ 以下の結晶粒を有する材料では、高強度の割に伸びは低下しない。むしろ向上の傾向を示す。結晶粒を微細化すると、有効すべり長さそしてこれに伴い堆積する転位の数を減少させるために、このように有利な性質があらわれはじめる。

その一例を、図6に示す。

例えば、粒径(d) $6\mu\text{m}$ では、耐力 910MPa であり伸びは12.6%であるのに対して、dが2そして $1\mu\text{m}$ となると、耐力 1000MPa で伸び13.5%になり伸びの向上が目立つ。これは、粒径 $1\mu\text{m}$ ないしそれ以下の粒径を有する材料の特徴の一つであり、注目される点である。

2.2.3. 超塑性

本処理材の1123Kにおける粒径-伸びの関係を図7に示す。 $1\mu\text{m}$ の微細粒材では、約1000%の超塑性を示す。ただし、この場合は大気中での試験結果なので、表面酸化のために比較的早く破断しており、これを無酸化雰囲気で行えばさらなる超塑性を示すはずである。



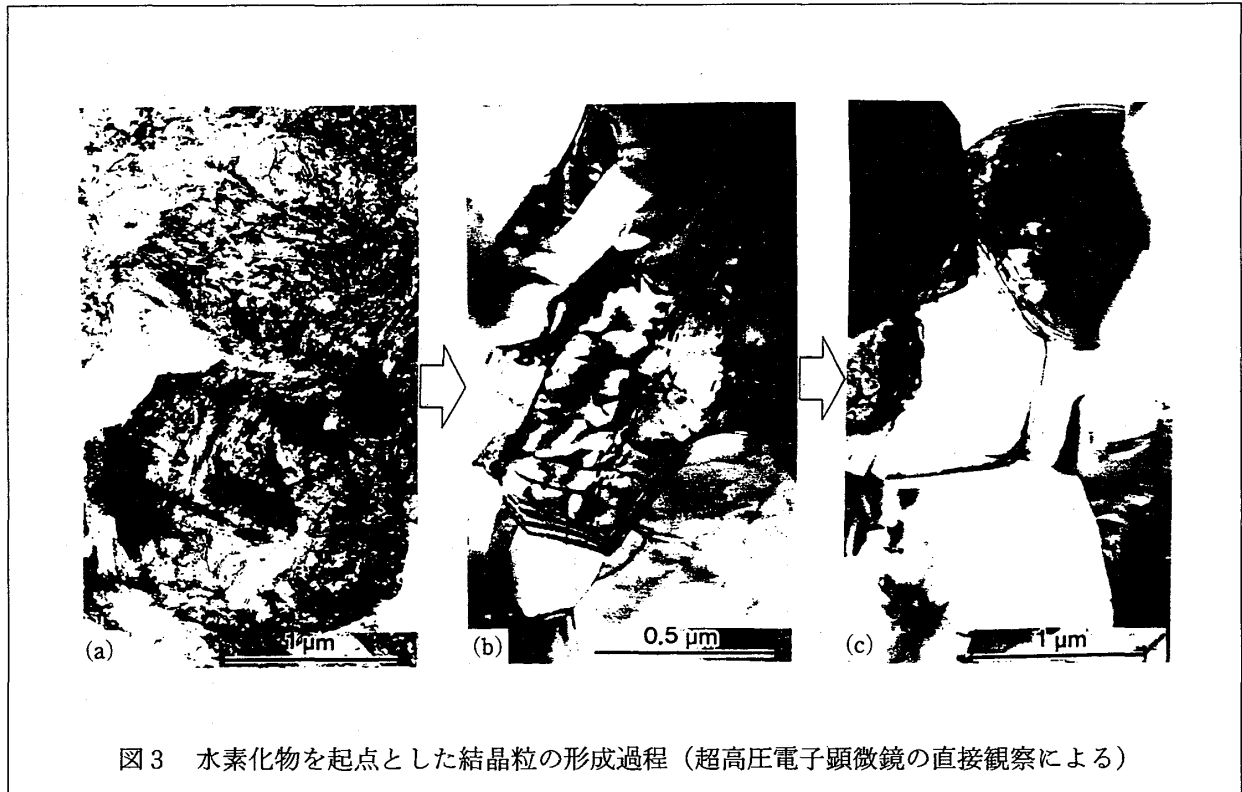


図3 水素化物を起点とした結晶粒の形成過程（超高圧電子顕微鏡の直接観察による）

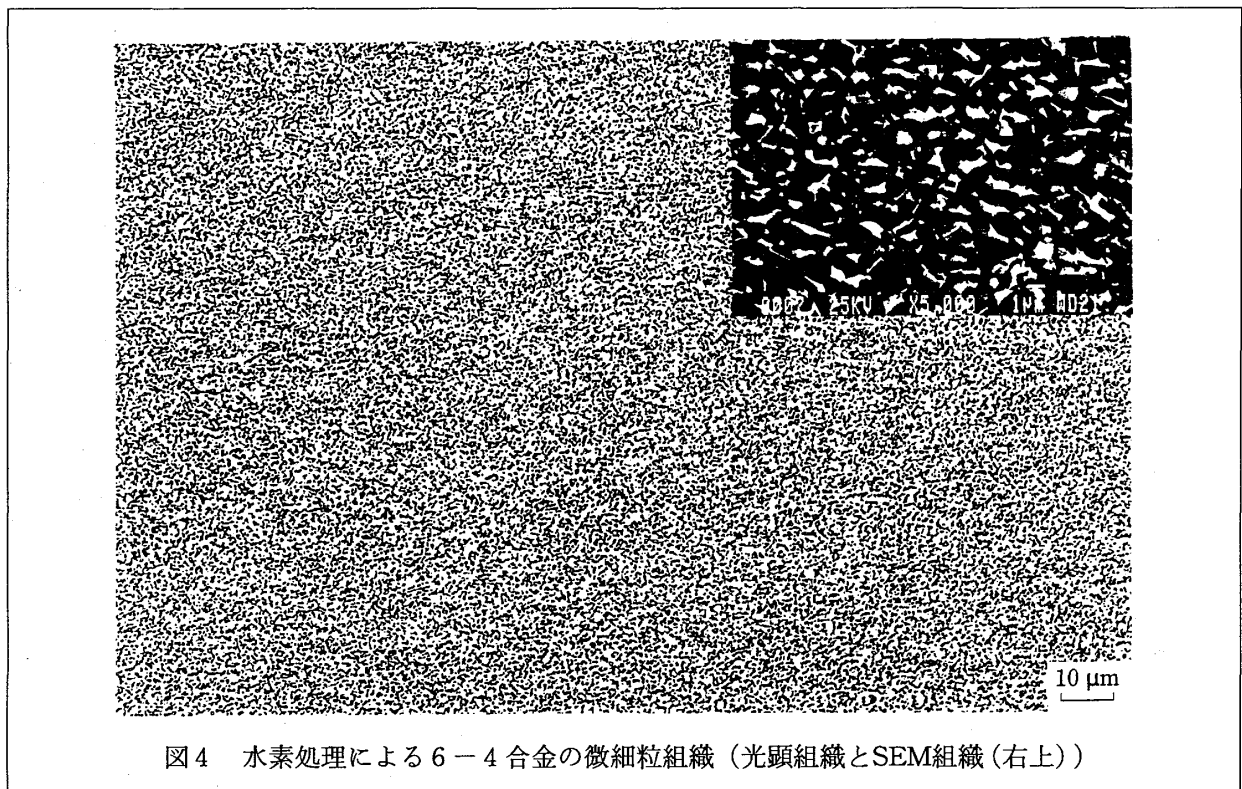
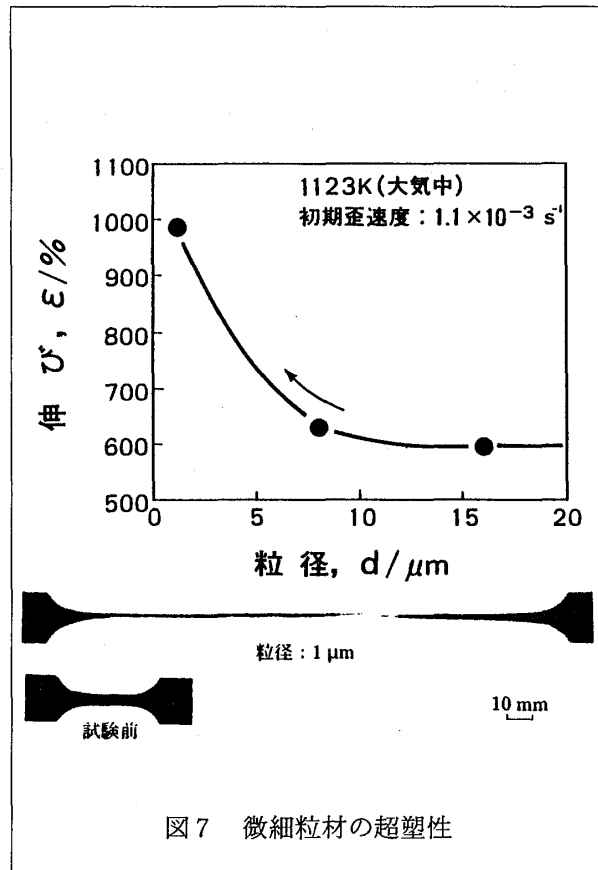
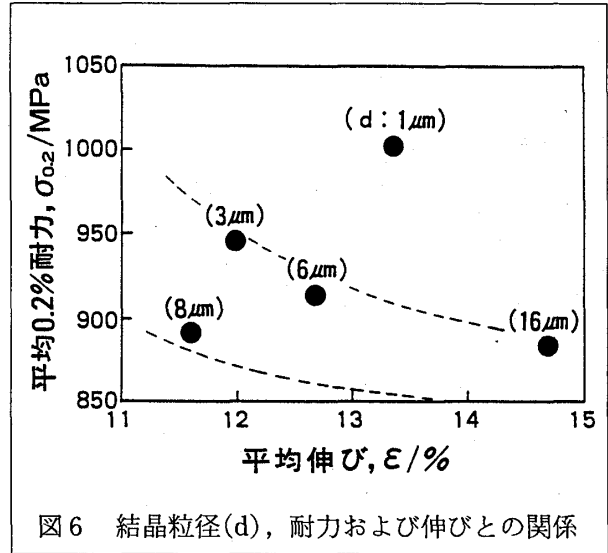
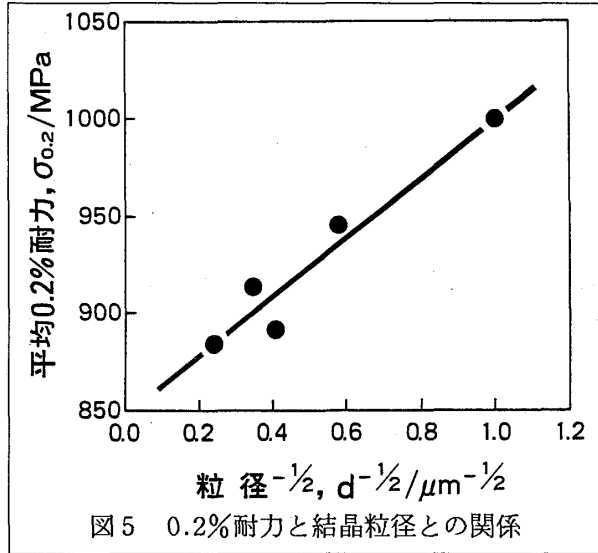


図4 水素処理による6-4合金の微細粒組織（光顕組織とSEM組織（右上））

3. ガス原子利用の今後の展開

ガス原子を利用することによってベースの成分を変えない（合金元素添加なし）で、高性能、新機能を創出するという試みの一つに水素の利用を紹介したが、今後は、さらに酸素（O）、窒素（N）とその可能性を追求してゆきたい。一部酸素の利用については、着手しているが、意外な現象も見つかりつつあり、今後



の結果が期待される。

水素の利用については、水素が大きく寄与した α_M 変態や加工そして析出の各々の処理を組み合わせたものであるが、いずれの処理でも、水素は用が済めばさささと出ていってしまうところに、おもしろさがある。余計な元素が添加されることなく大きな組織制御効果があることから、これからの環境あるいは資源問題を考慮した新しい材料開発のアプローチの一つになるはずである。たとえば、形の出来上がった铸造品、鍛造品、圧延品、そして粉末、成形品などへの適用、製品の材質異方性の低減、低温域まで β 相をもちきたし、低温加工できることも、酸化層の少ない複雑な形状製品の製造を可能にし、また超塑性加工法などへの適用も可能である。

このような特徴の他に、なんといっても示す特性がおもしろい。材料の高性能化あるいは新機能を創出する一つのアプローチになることもまちがいない。ここで紹介した結晶粒径は、せいぜい $1 \mu\text{m}$ であるが、これをさらに小さくするように努力が必要であろう。そのようにすれば、最近注目されはじめているメゾスコ

ピック材料の作製法の有力な方法の一つにもなりうる。

微細粒材すなわちメゾスコピック材料は、高い強度の割に均一な変形が行われて伸びが大きい。超塑性とはいかないまでも、微細粒になると室温においても超塑性要素が付加されてくるのかもしれない。

最後に付記しなければならないことは、この処理で大役をはたしている水素化物の正体である。結晶構造そのものについては、基礎的研究が進められ、明らかになりつつある⁽¹⁰⁾が、もう一つ関心があるのが、「水素化物は、マルテンサイトか？」ということである。水素化物の析出には、マルテンサイトの変態を伴うのか？ということである。

このような問いかけをする理由は、現象的に両者が非常によく似ているからである。すなわち、水素化物は、(1)形態が針状でしかも表面起伏がある、(2)晶壁面、(3)ミッドリブ、(4)体積膨張があり正方性、(5)内部

への高密度転位の導入（剪断変形あり？）、(6)マトリックスとの結晶方位関係あり、などの特徴をもち、どれをとってみても、マルテンサイトそっくりである。今後の研究の興味深いところである。

参考文献

- (1) 吉村博文：日本金属学会報, 31(1992)10.895.
- (2) 中山亨治, 武下拓夫：日本金属学会報, 32(1993).346.
- (3) H.Yoshimura & T.Hanamura：International Symposium on Metal-Hydrogen Systems (Fuji-yoshida, Japan) Nov.6-11, 1994.
- (4) 日本金属学会：シンポジウム予稿「水素と材料機能」(1994.5.30)
- (5) 長村光造：メゾ材料の設計；日本金属学会編；ナノスケール組織制御材料, (1993), P47.
- (6) 吉村博文, 木村欽一, 林 正之, 石井満男, 高村仁一：日本金属学会誌, 55(1991)12, 1375
- (7) 吉村博文, 木村欽一, 林 正之, 石井満男, 花村年裕, 高村仁一：日本金属学会, 56(1992)11, 1352
- (8) J.J.Murray：Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys, ASM. (1987), 123.
- (9) 例えば中佐啓治郎, 劉建平：日本金属学会誌54(1990), 1336.
- (10) 深井有：日本金属学会会報, 24(1985), 597からシリーズで紹介されている。
- (11) 花村年裕, 森川博文, 林 正之, 吉村博文, 石井満男：日本金属学会講演概要（1991年秋期(109回)大会）684.
- (12) 吉村博文, 木村欽一：日本金属学会講演概要（1994年秋期(第115回)大会）