

平成 30 年 6 月 12 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H05551

研究課題名(和文) 難加工性合金材料の形状制御結晶育成技術の開発

研究課題名(英文) Development of growth technique of shape-controlled crystal for alloy materials with difficult workability

研究代表者

横田 有為 (Yokota, Yuui)

東北大学・未来科学技術共同研究センター・准教授

研究者番号：60517671

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,100,000円

研究成果の概要(和文)：加工性の悪さゆえに既存法では製造コストが高く製品価格が上昇してしまう難加工性合金に対して、我々はニアネット形状の線材を一工程で作製するマイクロ引き下げ法を開発した。しかし、当該技術を量産技術として実用化するには多くの課題が残っている。そこで、本研究では、マイクロ引き下げ法による難加工性合金材料の形状制御結晶製造技術を実用化するため、長尺線材の製造技術、製造速度の高速化、加工不可合金の線材製造、製造線材の特性評価を実施した。その結果、15 mもの長尺Ir合金線材製造に成功するとともに、300 mm/min以上の高速線材育成を達成した。さらに、世界で初めて融液から一工程でRu線材の製造に成功した。

研究成果の概要(英文)：Innovative method acceptable for production of Iridium (Ir) and Ruthenium (Ru) metal fibers with high melting point and poor workability is developed using an alloy-micro-pulling-down (A- $\mu$ -PD) method and ceramic crucibles with sufficient mechanical and thermal shock resistance. As-grown (as-solidified) Ir and Ru fibers were approximately 1 mm in diameter and their lengths exceed 15 and 0.3 m, respectively. Both Ir and Ru fibers were composed of number of elongated grains oriented along a growth direction which is attributable to the unidirectional solidification. The flexibility and oxidation resistance of the Ir fiber grown by the A- $\mu$ -PD method was considerably improved as compared to a commercial Ir wire made by wire-drawing process.

研究分野：材料科学

キーワード：一方向凝固 難加工性合金 イリジウム ルテニウム

### 1. 研究開始当初の背景

国家的なグリーンイノベーション戦略に従って、自動車業界ではハイブリッド車や電気自動車の開発を中心とした更なる燃費の向上が試みられている。燃焼車における燃費向上の取り組みの1つとして、エンジン部における燃焼効率を上げるために、エンジンの着火に用いられるスパークプラグの開発が試みられてきた。効果的にエンジン性能を引き出すためには、スパークプラグの「熱特性(熱価)」、「飛火性能」、「着火性能」、「耐汚損性」、「寿命(信頼性)」の5項目が重要視されており、特に近年の燃費・排出ガス規制強化に対応するエンジン点火系システム開発に重要な特性は「飛火性能」と「着火性能」であるとされている。スパークプラグの着火性能には消炎作用が大きく影響することが知られており、消炎作用を可能な限り小さくすることで、火炎核の消滅(着火の失敗)を防ぎ、火炎核を速く大きく成長させることが可能となる。着火性の向上にはプラグ電極を細径化することが最も効果的であり、細径電極は火炎核成長を抑制する消炎作用が少なく、燃焼が悪化する条件下でも確実な着火が可能とする。しかし、従来のプラグ材料であるニッケル合金では融点が比較的低温であるため電極消耗抑制に限界があり、細径化と長寿命化の両立は困難であった。このような中、新たなスパークプラグ用イリジウム(Ir)合金が開発され、その高い耐熱性から細線化と長寿命の両立を達成した。しかし、このIr合金は加工性が悪く、冷間加工が困難であるため、製造コストが従来品に比べて増大することが問題となっている。

難加工性合金の製造方法は、冷間加工が困難であるため、熱間加工である鋳造や鍛造による作製法が用いられるが、細線を作製するには金型で作製した合金棒等からの切削加工による削り出しやバリ取りを行う必要がある。しかし、上記Ir合金はその高融点や加工性の悪さが、切削加工工程における加工部品の破損や原料ロスを引き起こすため、最終的な線材の製造コストが非常に大きくなってしまふことが問題視されてきた。特に、近年の金属原料の価格高騰によって、製造工程における原料ロスは製品の最終販売価格を左右する要素となってきている。

このような中、申請者はマイクロ引き下げ( $\mu$ -PD)装置を用いた機能性単結晶材料の形状制御技術の開発を行ってきた。この $\mu$ -PD法は、特殊な形状の坩堝を用いて溶融原料を下方向へと引き下げることにより、ダイの形や坩堝下部の穴形状に応じて様々な形状の単結晶が作製可能となることが特徴である。これまでの申請者らの研究開発により、サファイア等の酸化物単結晶や $\text{CaF}_2$ 等のフッ化物単結晶の形状制御結晶育成技術を確立しており、様々な形状の機能性結晶の作製に成功している。

そこで、申請者らは無機化合物材料におい

て確立した形状制御単結晶育成技術を難加工性合金材料に適用するべく研究開発を行ってきた。特に、2400もの高融点を有するIr合金においては、その溶融温度において坩堝として使用可能な既存セラミックス材料が存在せず、まずは坩堝の開発が必要であった。そこで、セラミックス断熱材を製造している国内メーカーであるTEP(株)および精密加工メーカーである(株)スター精機とともに、2400もの高温でも耐久性を有するセラミックス坩堝の開発を行い、その結果安定化ジルコニア( $\text{ZrO}_2$ )材料を用いて熱衝撃耐性と機械的耐性の両方の特性を併せ持つ中間配合セラミックス坩堝の開発に成功した。さらに、Ir合金の形状制御試料が作製可能な高温高真空対応 $\mu$ -PD装置を(株)東栄科学産業とともに開発し、これらの坩堝・装置を用いることで、世界で初めてIr合金線材を一工程で作製することに成功した。

しかし、これまでのIr合金線材育成では、100mm程度の長さしか育成できておらず、これ以上の長尺ファイバーを成長させるためには、更なる製造法の改良が必要である。さらに、作製したIr合金線材の形状制御性に関しても量産化を考えると更なる精度が必要であり、当該技術を難加工合金の線材化技術として、既存製法に勝る技術へと実用化させるため本研究課題を実施する。

### 2. 研究の目的

本研究では $\mu$ -PD法による難加工性合金材料の線材製造技術が、実際に量産設備として使用可能となるための開発を行う。まず、新たな量産方法として当該技術が用いられるためには、既存法と同レベルの生産量を確立する必要があることから、育成速度を現在の10mm/minから200mm/minまで高速化する。この目標値は既存法でIr合金を製造したさいの生産量を基に算出した。さらに、その製造技術を用いて作製したファイバー単結晶が既存製法で作製した試料よりも優れた機能を有することを明らかにする。さらに、本技術の最終的な目標として、既存法ではこれまで全く線形への加工が不可能であったルテニウム(Ru)等を含む加工不可合金材料の線材化を行う。

### 3. 研究の方法

本研究課題では、難加工性材料を一工程で線材化することが可能なマイクロ引き下げ法を、新たな金属・合金成型技術として実用化レベルまで開発するために以下の項目を実施する。各研究課題は、(1)長尺Ir合金線材製造技術の開発、(2)線材製造速度の高速化、(3)加工不可合金材料の線材作製技術の開発、(4)作製した合金線材の特性評価の4段階を行う。(1)では、ピンチローラーや巻き取り機を開発することで、10m以上の線材を一工程で製造することを達成し、(2)では、既存法と同等の生産レベルとなる線材製造

速度 200 mm/min の達成を行う。これらの目標値は、既存技術による製造実績を基に設定しており、これらの目標値を達成することで当該技術の実用化が可能となる。さらに、当該技術の更なる可能性を追求するため(3)では、既存法ではこれまで全く線材加工ができなかった Ru 等を含む合金材料の線材化を試みる。(4)では実際に製造した線材の結晶特性や材料特性を評価し、既存法で製造した線材との比較を行う。

#### 4. 研究成果

##### (1)長尺 Ir 合金線材製造技術の開発

これまででは作製できる Ir 合金線材の長さは 100 mm 程度であり、当該技術を実用化するには、より長尺な線材を作製できるように装置を改良する必要がある。そこで、既存の  $\mu$ -PD 装置の改造を行い、従来のシードチャックを用いた方式からピンチローラーによる結晶育成方式(図 1 左)に変更した。これにより、チャンバー内から育成した線材試料をチャンバー外部に取り出すことができるようになり、さらに開発した巻き取り機によって育成速度に合わせて巻き取ることで量産化の目標である 10 m もの長尺な線材の作製を達成し、さらに坩堝内の原料チャージ量を増加させることで最大 15 m までの長尺線材作製に成功した(図 1 右)。

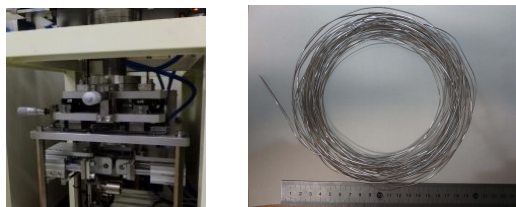


図 1 シードチャック方式の $\mu$ -PD 法とそれで作製した長尺 Ir 合金線材(15 m)。

##### (2)線材製造速度の高速化

$\mu$ -PD 法による線材作製技術を量産技術にするためには、その製造速度の高速化が非常に重要となる。これまででは 10 mm/min が線材作製の最高速度であったが、当該技術が既存法に勝る量産技術となるには 200 mm/min 以上の育成速度の達成が必要となる。そこで、本開発項目では、200 mm/min 以上の育成速度での線材作製を目標とした。製造速度の高速化は、固液界面周辺の温度勾配と坩堝の設計により達成すると考えた。さらに、試料の径制御を行う坩堝のノズル部分を中間配合  $ZrO_2$  から緻密質  $ZrO_2$  に変えることで線材製造時の壁面の摩擦を低減し、引き下げ速度の高速化と形状制御性の向上を目指した。その結果、本研究開発の目標値である 200 mm/min の育成速度を達成した。

さらに、脱着ノズルの上部をフラットな形状から、下方にコーン型を有する形状に変更し、さらにノズル下部の長さをこれまでのものから長くすることを検討した(図 2)。これは、育成速度を高速化することで固液界面

が徐々に下方に移動し、最終的には固液界面が脱着ノズルの最下部から下に出てきてしまい、結晶育成が継続できなくなってしまうからである。そこで、現状のものより 0.3 mm ずつ長くした 3 種類の脱着ノズルを新たに作製した結果、更なる育成速度の高速化に成功し、最終的に 360 mm/min (本事業の目標値の 1.75 倍)の時点で育成しているファイバーの線径が乱れてきたため育成を終了した。

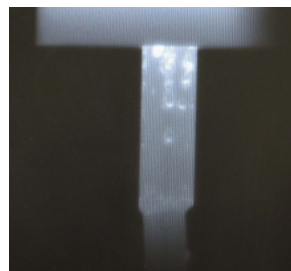


図 2 (上) 新たに作製した脱着ノズルと(下)  $ZrO_2$ (2.9 mm)脱着ノズルを用いた Ir 合金線材育成中の様子。

##### (3)加工不可合金材料の線材作製技術の開発

これまでの既存加工法では線材化が不可能であった Ru 等を含有する合金の線材結晶作製技術を開発した。坩堝設計、育成速度、温度勾配等はこれまでの Ir 合金線材作製時の条件を基に検討し、最適な線材育成条件を探索した。その結果、世界で初めて Ru 合金をその原料融液から一工程で線材化することに成功した(図 3)。

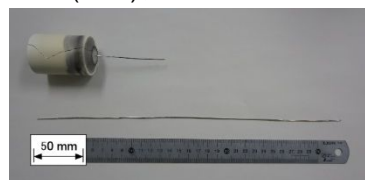


図 3  $\mu$ -PD 法で作製した Ru 線材。

同様に難加工性で知られているステントやガイドワイヤー等に代表される生体材料への応用が行われている Co-Cr-Mo(CCM)合金では、融液からの線材化に成功した(図 4)。

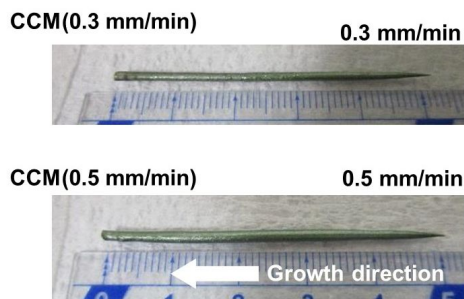


図 4  $\mu$ -PD 法で作製した CCM 線材。

#### (4) 作製した合金線材の特性評価

$\mu$ -PD 法で作製した合金線材は一方向凝固に起因した製造方向に伸びた大きな結晶粒によって構成されることが分かった(図 5)。その結果、線材内の粒界が大幅に減少し、高温酸化耐性が向上することが確認できている。これまでに、自動車のスパークプラグ用電極材である Ir 合金において、既存法である熱間線引きで作製した線材と $\mu$ -PD 法で作製した合金線材の高温における消耗試験を実施したところ、約 1.5 倍程度の耐酸化性の向上が見られた。

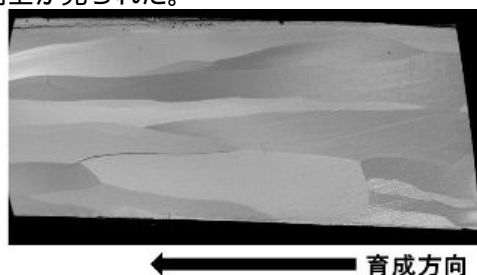


図 5.  $\mu$ -PD 法で作製した Ir 合金線材の内部組織。

また、 $\mu$ -PD 法で作製した合金線材は繊維状構造を有することで線材の曲げ性能や加工耐性向上も見られている(図 6)。これは、既存法と $\mu$ -PD 法で作製した Ir 線材の高温加熱後の曲げ試験において特にその差が顕著になり、 $\mu$ -PD 法で作製した Ir 線材では高温加熱後にもかかわらず、加熱処理前とほぼ同等の高い曲げ耐性を有していることが明らかとなった(図 6)。

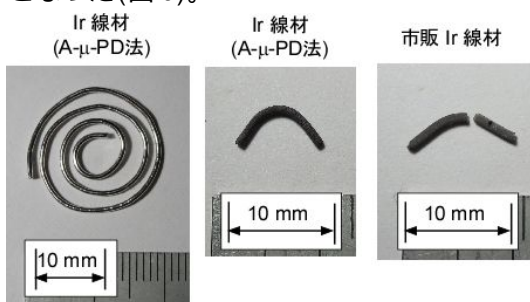


図 6.  $\mu$ -PD 法で作製した Ir 合金線材の加工性と高温加熱後の曲げ試験。

さらに、CCM 合金では育成速度の変化によって線材の内部組織を制御することに成功し、その結果従来法で作製した線材と比べて引っ張り試験において飛躍的な伸びの向上を達成した(図 7)。この CCM 合金は、従来すべり面が少ないことで加工性が悪く、伸びないとされてきた hcp 構造を有するが、一方向凝固プロセスに起因する繊維状構造を線材内に実現することで、hcp 構造においても加工性の向上が可能であることを明らかにした。この曲げ性能の向上は、Ir 合金や CCM 合金に限ったことではなく、他の合金材料に対しても確認できている。

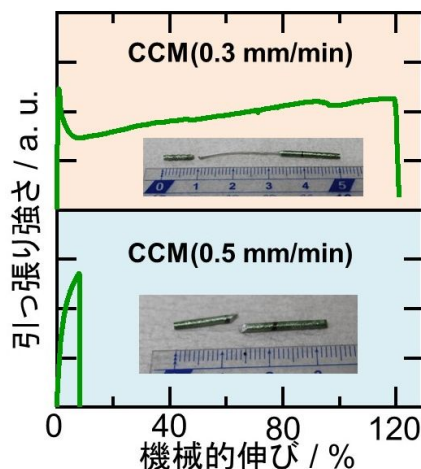


図 7  $\mu$ -PD 法で作製した CCM 合金線材(育成速度 0.3 および 0.5 mm/min)の引っ張り試験。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 3 件)

1. Fabrication of Metallic Fibers with High Melting Point and Poor Workability by Unidirectional Solidification  
Yuui Yokota, Takayuki Nihei, Kunihiro Tanaka, Koichi Sakairi, Valery Chani, Yuji Ohashi, Shunsuke Kurosawa, Kei Kamada, Akira Yoshikawa  
Adv. Eng. Mater. Vol.20 (2018) 1700506 [7 pages]  
[DOI: 10.1002/adem.201700506]
2. Fabrication of Flexible Ir and Ir-Rh Wires and Application for Thermocouple  
Rikito Murakami, Kei Kamada, Yasuhiro Shoji, Yuui Yokota, Masao Yoshino, Shunsuke Kurosawa, Yuji Ohashi, Akihiro Yamaji, Akira Yoshikawa  
J. Cryst. Growth Vol.487 (2017) pp. 72-77  
[DOI:10.1016/j.jcrysgro.2018.01.018]
3. Growth of platinum fibers using the micro-pulling-down method  
Takayuki Nihei, Yuui Yokota, Mototaka Arakawa, Yuji Ohashi, Shunsuke Kurosawa, Kei Kamada, Valery Chani, Akira Yoshikawa  
J. Cryst. Growth Vol.468 (2017) pp. 403-406  
[DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2016.10.088]

[学会発表](計 10 件)

1. Growth of Co-Cr-Mo Alloy Fiber Crystal by Alloy-Micro-Pulling-Down Method, and the Microstructure and Mechanical Property

- Yuui Yokota, Takayuki Nihei, Masao Yoshino, Akihiro Yamaji, Yuji Ohashi, Shunsuke Kurosawa, Kei Kamada, Akira Yoshikawa  
*The 21st International Conference on Solid Compounds of Transition Elements (SCTE '18)*, Vienna, Austria (Mar. 26, 2018) 国際会議(口頭)
2. Growth of Iridium and Iridium Alloy Fibers from the Melt by Alloy-micro-pulling-down Method  
Yuui Yokota, Takayuki Nihei, Yuji Ohashi, Shunsuke Kurosawa, Kei Kamada, Akira Yoshikawa  
*TMS2018 147th Annual Meeting & Exhibition*, Phoenix, Arizona, USA (Mar. 13, 2018) 国際会議(口頭)
3. 一方向凝固によって作製した貴金属線材結晶の組織観察と機械的特性  
 29p-C06  
横田有為、二瓶貴之、吉野将生、山路晃広、大橋雄二、黒澤俊介、鎌田圭、吉川彰  
 第46回結晶成長国内会議(JCCG-46) ホテルコンコルド浜松 (2017年11月29日) 国内会議(口頭)
4. Fabrication of metallic fibers with high melting point and poor workability by alloy-micro-pulling-down method  
Yuui Yokota  
*The 7th Asian Conferene on Crystal Growth and Crystal Technology (CGCT-7)*, Changchun, China (Oct. 17, 2017) 招待講演
5. Growth, Microstructure and Mechanical Properties of Iridium Fiber Crystal by Alloy-Micro-Pulling-Down Method [P1-2]  
Yuui Yokota, Takayuki Nihei, Yuji Ohashi, Shunsuke Kurosawa, Kei Kamada, Akira Yoshikawa  
*21st American Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ACCGE-21)*, Santa Fe, New Mexico, USA (July 31, 2017) 国際会議(ポスター)
6. 高融点貴金属材料における融液からの直接線材化技術の開発 [1101]  
横田有為、二瓶貴之、鎌田圭、大橋雄二、黒澤俊介、吉川彰  
 第11回日本フラックス成長研究発表会融液成長特別セッション、東北大学 (2016年12月9日) 招待講演
7. マイクロ引き下げ法による Ir ファイバーの育成とその内部組織 242  
横田有為、二瓶貴之、大橋雄二、黒澤俊介、鎌田圭、吉川彰  
 セラミクス協会 2016 年秋季講演 (第159回) 大会 大阪大学豊中キャンパス (2016年9月22日) 国内会議(口頭)
8. マイクロ引き下げ法による Ir および Pt ファイバー育成と組織観察  
 14p-A25-12  
横田有為、二瓶貴之、鎌田圭、大橋雄二、荒川元孝、黒澤俊介、吉川彰  
 2016 年秋季 第 77 回応用物理学会学術講演会 朱鷺メッセ (2016年9月14日) 国内会議(口頭)
9. Growth of Iridium and Platinum fiber crystals from the melt by micro-pulling-down method [Mo1-G08-7]  
Yuui Yokota, Kunihiro Tanaka, Chikara Sugawara, Koichi Sakairi, Yuji Ohashi, Shunsuke Kurosawa, Kei Kamada, Akira Yoshikawa  
*The 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE-18)*, Nagoya, Japan (Aug 8, 2016) 国際会議(口頭)
10. 高融点金属ファイバー結晶の製造技術開発 20aA03  
横田有為、田中邦弘、坂入弘一、黒澤俊介、大橋雄二、鎌田圭、吉川彰  
 第45回結晶成長国内会議(NCCG-45) 北海道大学学術交流会館 (2015年10月20日) 国内会議(口頭)
- [産業財産権]  
 出願状況(計 2 件)
- 名称: 金属部材  
 発明者: 吉川彰、横田有為、二瓶貴之、鎌田圭、黒澤俊介、山路晃広、大橋雄二、村上力輝斗、庄子育宏  
 権利者: 同上  
 種類: 特許  
 番号: 特願 2017-125222  
 出願年月日: 2017年6月27日  
 国内外の別: 国内
- 名称: 金属部材製造方法  
 発明者: 横田有為、吉川彰、黒澤俊介、大橋雄二、鎌田圭、庄子育宏  
 権利者: 同上  
 種類: 特許  
 番号: 特願 2016-093344  
 出願年月日: 2016年5月6日  
 国内外の別: 国内
- 取得状況(計 2 件)
- 名称: 金属部材製造方法  
 発明者: 横田有為、吉川彰、黒澤俊介、大橋雄二、鎌田圭、庄子育宏  
 権利者: 同上  
 種類: 特許  
 番号: 特開 2017-200867  
 取得年月日: 2017年11月9日  
 国内外の別: 国内

名称：イリジウム又はイリジウム合金からなる金属線材  
発明者：中村宗樹、田中邦弘、仲沢達也、坂入弘一、吉川彰、横田有為  
権利者：田中貴金属工業株式会社  
種類：特許  
番号：特開 2015-190012、国際公開番号 W02015146932 A1  
取得年月日：2017 年 11 月 9 日、2015 年 10 月 1 日  
国内外の別：国内、国外

〔その他〕

[受賞]

1. 平成 29 年度 素形材産業技術賞「奨励賞」  
星正憲、吉川彰、横田有為、鎌田圭、内藤恭吾、峯岸修  
「引き下げ法によるイリジウム直接線材化技術の開発」  
2017 年 11 月

6. 研究組織

(1)研究代表者

横田 有為 ( Yuui Yokota )  
東北大学未来科学技術共同研究センター・准教授  
研究者番号：60517671