

# 難加工性合金材料の直接線材化技術の開発

所属： 国立大学法人東北大学 未来科学技術共同研究センター

助成対象者：横田 有為

## 概要

自動車のスパークプラグ等に用いられるイリジウム合金は高特性を有するにも関わらず、加工性の悪さゆえに既存の成型法を用いると製造コストが高く製品価格が上昇してしまう。そこで、申請者は機能性合金のニアネット形状の結晶を一工程で作製する合金マイクロ引き下げ法と  
いった、これまでにはない新技術を開発した。本研究では、当該技術を量産技術として実用化するためピンチローラーを用いた長尺線材の製造技術、坩堝ノズルによる製造速度の高速化、従来法では加工ができなかった Ru 線材の製造を達成した。さらに、製造した線材の特性評価を行い、従来法で作製した線材に比べて、本製法で作製した線材が曲げ耐性や酸化耐性が向上していることを明らかにした。

## abstract

Ir and Ir alloy fibers with high properties can be used for some applications. However, their production prices are high due to the high manufacturing cost originated from the poor workability. Therefore, I have developed a novel growth method, alloy-micro-pulling-down (A- $\mu$ -PD) method. In this study, growth method of long Ir fiber by the pinch-roller, speed-up by the crucible nozzle, growth of Ru fiber were developed for the practical use as a mass production technology. In addition, properties of

grown fibers were evaluated and the results revealed that bending and oxidization properties of the grown fiber by the A- $\mu$ -PD method were improved compared to the fibers made by the wire-drawing process.

## 研究内容

### [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。しかし、東日本大震災等に伴った国内の電力供給量の大幅低減により、電気自動車の国内普及に歯止めが生じたことから、ハイブリッド車等の燃焼車における更なる燃費向上への要求が予想されているのが現状である。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」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を可能とする。

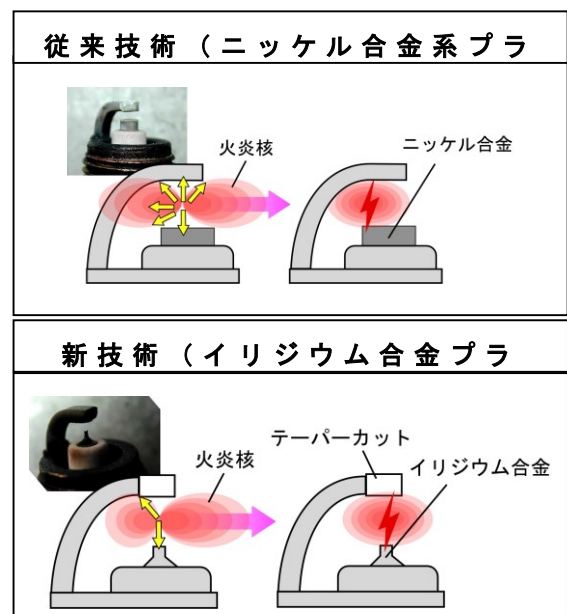


図 1. スパークプラグ用合金の従来技術と新技術

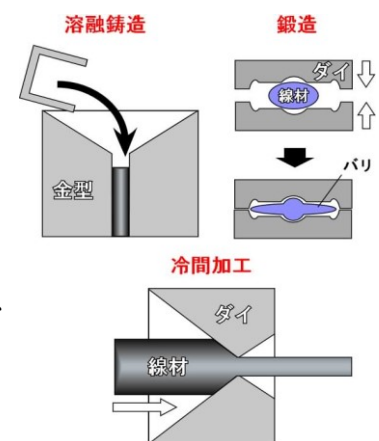


図 2. 一般的な金属加工技術

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 (図 1)。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 Ir 合金線材の製造には、鋳造等で作製された大型インゴットからの熱間加工が用いられるが (図 2)、細線を作製するにはその高融点 (2447℃) や加工性の悪さが、熱間加工における加工部品の破損や原料ロスを引き起こすため、何度も熱間加工を施すことで徐々に径を細くする必要があり、最終的な線材の製造コストが非常に大きくなってしまいう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が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、申請者ら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熔融原料を下方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 (図 3)。これまでの研究開発により、サファイア単結晶や  $\text{CaF}_2$  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、その熔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、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 (図 4)。

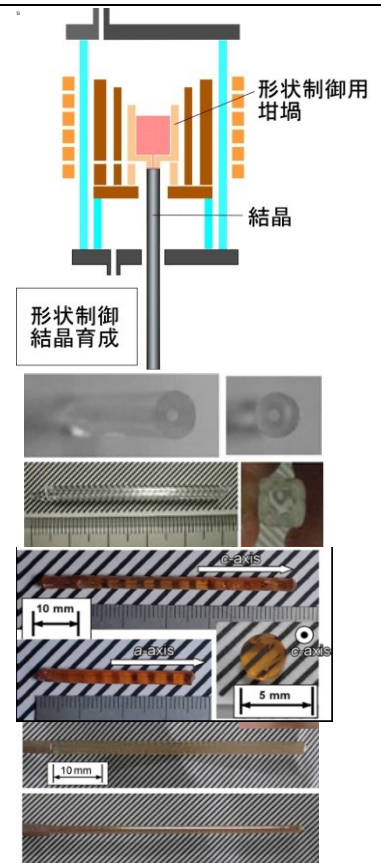


図 3.  $\mu$ -PD を用いた新しい加工技術

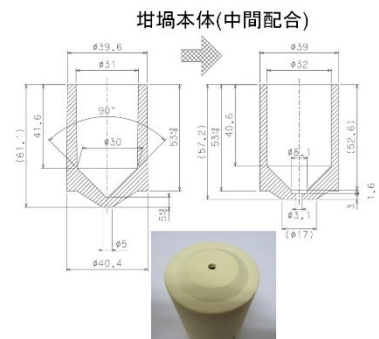


図 4. A- $\mu$ -PD 法による合金線材作製に用いるセラミックス坩堝。

さらに、Ir 合金の形状制御試料が作製可能な合金用  $\mu$ -PD (A- $\mu$ -PD) 装置を開発し、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(図 5)。A- $\mu$ -PD 法による金属・合金試料の線形化技術は、既存法とは全く異なる加工法であり、本技術を量産技術レベルまで開発することで、これまでに加工コストが高いことで Ir 合金線材の製造コストが大幅に低減できる。しかし、これまでの Ir 合金線材育成では、100 mm 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 合金線材の量産化を考えると更なる高速製造が必要であり、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。

[研究成果]

A- $\mu$ -PD 法による Ir 合金線材育成では、当初 700 mm 程度の長さしか育成できておらず、これ以上の長尺線材を作製するためには、更なる製造法の改良が必要であった。そこで、Ir 合金線材の 10 m 以上の長尺線材の作製を目標とし、これを実現するために、まずは A- $\mu$ -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に変更した(図 6)。これにより、チャンバー内から作製した線材をチャンバー外部に取り出すことができるようになり、チャンバー内雰囲気は作製した線材を Oリングでシールすることで一定に保たれた。その結果、Ir 合金の約 15 m もの長尺線材製造に成功した。

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製造速度と精度が必要であり、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発展させるため研究開発を実施した。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

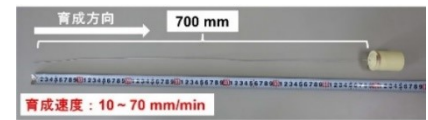
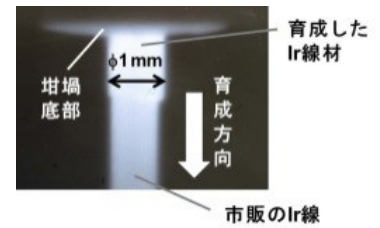


図 5. A- $\mu$ -PD 法で作製した Ir 合金線材と育成中の様子。

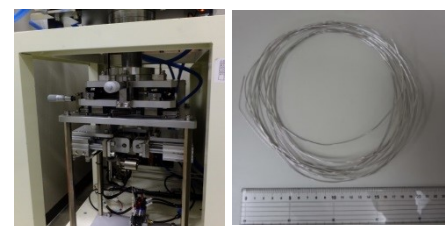


図 6. 開発した(左)ピンチローラー方式の引き下げ機構

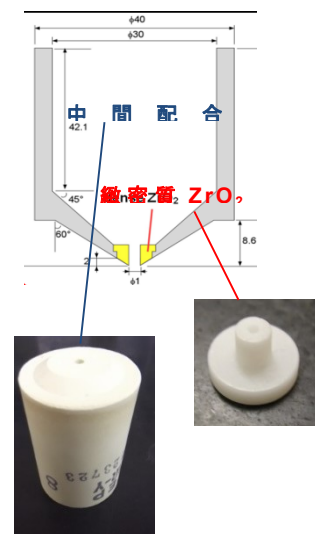


図 7. ノズル部分に緻密質  $ZrO_2$  を用いた形状制御用坩堝。

速度を現在の 10 mm/min から 200 mm/min まで高速化することを目的に開発を行った。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を試みた。まず、固液界面周辺の温度勾配は、通常結晶成長において結晶成長速度を決定するために重要な因子であり、温度勾配を大きくすることで結晶成長速度を高速化することが可能である。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(図 7)。その結果、目標であった育成速度 200 mm/min 以上の 350 mm/min を達成し、製造速度の 35 倍(実用化レベルの 1.5 倍)を実現することができた。

また、これまで A- $\mu$ -PD 法による線材製造が Ir 合金、Pt 合金でしか実証されていなかった。そこで、Ir 合金よりも加工性が悪く、これまで既存法では全く線材化を行うことができなかった Ru に関して、A- $\mu$ -PD 法による線材化を試みた。Ir 合金線材製造とほぼ同等の育成条件を用いることで、線材化を行うことができ、A- $\mu$ -PD 法によって世界で初めて Ru の線材化に成功した(図 8)。

A- $\mu$ -PD 法では、融液からの一方向凝固を原理としているため、内部に空隙が発生する恐れがなく非常に緻密な試料を作製することができる。そこで、A- $\mu$ -PD 法で作製した Ir 線材の内部組織を評価したところ、一方向凝固によってドメイン構造が既存法で製造した場合に比べて大きくなったことが分かった(図 9)。その結果、Ir 線材においては曲げ耐性や破断耐性の向上も確認された。本技術は、一度に生産できる量が限られており、鑄造や鍛造と比べると生産量で劣る部分はあるが、高付加価値で難加工性の製品に関しては、本事業でその量産

技術を確立することで鑄造や鍛造に匹敵する生産性が達成できるはずである。特に近年の中国におけるレアメタルの輸出制限にも代表されるように、希少元素の価値は年々増加してきており、希少元素を含有する機能性デバイス試料の製造工程において、後加工に伴って生じる原料のロスを極力低減することにもつながる本技術は、将来非常に重要な技術である。

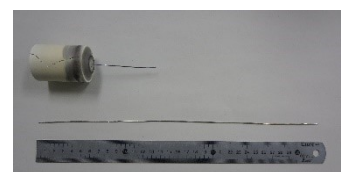


図 8. A- $\mu$ -PD 法を用いて作製した Ru 線材。

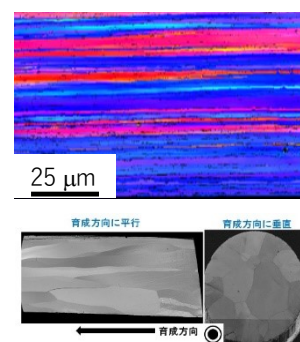


図 9. (上) 従来法で得られた Ir 合金線材の長手方向の組織図(色の違いは結晶粒と方位の違いを表している)

本助成に関わる成果物

[招待講演]

1. 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)

[口頭発表]

1. 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)
2. Growth, Internal Structure and Mechanical Properties of Platinum Fiber Crystals by Alloy-Micro-Pulling-Down Method  
Takayuki Nihei, Yuui Yokota, Akihiro Yamaji, Yuji Ohashi, Shunsuke Kurosawa, Kei Kamada, Akira Yoshikawa  
21st American Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ACCGE-21), Santa Fe, New Mexico, USA (August 3, 2017)

[ポスター発表]

1. Alloy-Micro-Pulling-Down 法による白金ファイバーの作製と内部組織および機械的性質の評価  
二瓶 貴之、横田 有為、山路 晃広、大橋 雄二、黒澤 俊介、鎌田 圭・吉川 彰  
日本セラミックス協会 第30回秋季シンポジウム 神戸大学 (2017年09月19日)
2. 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)
3. Growth and Internal Structure Of Co-Cr-Mo Alloy Fiber Crystals by Alloy-Micro-Pulling-Down Method  
Takayuki Nihei, Yuui Yokota, Akihiro Yamaji, 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)