

PROTERIAL
TECHNICAL REVIEW

2023 Vol.38

CODEN:HIKGE3 ISSN 0916-0930

プロテリアル技報



表紙写真説明



レーザ粉末積層造形装置 (EOS M290) で作製した、積層造形向け高強度耐食材の ADMUSTER® C01P製のコンセプト試作品です。互いに絡み合い拡がる有機的な曲管や3次元的に連なるメッシュ構造を積層造形で表現しました。

プロテリアル技報

PROTERIAL TECHNICAL REVIEW

2023

Vol. **38**

目次

巻頭言

PAGE 6~7

新装刊に当たって.....	6
株式会社プロテリアル 執行役員 CTO 技術開発本部長 村上 元	

論文

PAGE 8~43

窒化ホウ素ナノチューブの高純度化技術.....	8
藤枝 正・廣金 優二・野々口 斐之	
高耐熱・高強度アルミニウム合金線.....	16
鷲見 亨・西 和也・秦 昌平	
熱間加工プロセスCAEにおける熱間加工割れ予測モジュールの開発.....	24
石田 俊樹・佐藤 順・山口 基・渡辺 昌征・向瀬 レミ	
高耐食Ni基合金ADMUSTER® C21Pの各種特性とその発現機構の調査.....	30
太期 雄三・桑原 孝介・牛 晶・菅原 克生	
地球温暖化防止が期待できる高効率アモルファスモーター.....	38
木村 守	

新製品紹介

PAGE 44~54

有機EL製造装置向け大容量通電可動部用ケーブル.....	44
摩耗検知が常時可能な光ファイバー検知線入りトロリ線.....	45
冷間アルミプレス用PVD被膜.....	46
電動車リレー端子用銅合金.....	47
パワーモジュール用低熱膨張高熱伝導クラッド材.....	48
高性能Nd-Fe-B焼結磁石“省重希土類技術”.....	49
高周波MnZn材を用いた小型・低損失リーケージトランス.....	50
高品位SiCエピタキシャル膜.....	51
ニッケル基合金製バルブ.....	52
耐圧防爆型開閉速度可変型電動セグメントボールバルブ.....	53
歩行者用融雪マット.....	54

プロテリアルグループ 主な営業品目.....	56
------------------------	----

プロテリアルグループ 2021年 主な技術受賞.....	58
------------------------------	----

INDEX

Foreword

PAGE 6~7

For the New Edition	6
Hajime Murakami Proterial,Ltd. Executive Officer, CTO General Manager, Technology, Research & Development Division	

Articles

PAGE 8~43

Purification Technology for Boron Nitride Nanotube.....	8
Tadashi Fujieda · Yuji Hirokane · Yoshiyuki Nonoguchi	
Heat-resistant High-strength Aluminum Alloy Conductor	16
Toru Sumi · Kazuya Nishi · Shohei Hata	
Development of Crack Prediction Module for Hot Working Process CAE	24
Toshiki Ishida · Jun Sato · Motoi Yamaguchi · Masayuki Watanabe · Remi Mukouse	
Investigation of Mechanical and Corrosion Properties and Corrosion Resistance	30
Mechanism of Nickel Base Alloy ADMUSTER® C21P Yuzo Daigo · Kosuke Kuwabara · Jing Niu · Katsuo Sugahara	
Highly Efficient Amorphous Alloy Based Motor to Mitigate Global Warming.....	38
Mamoru Kimura	

New Products Guide

PAGE 44~54

Large-Capacity Flexible Cable for Organic Light Emitting Diode Manufacturing Equipment.....	44
Trolley Wire with Optical Fiber Detection Wires for Continuous Wear Detection.....	45
PVD Coating for Cold Aluminum Press Die	46
Copper Alloy for Electric Vehicle Relay Contacts	47
Clad Metal with Low Coefficient of Thermal Expansion and High Thermal Conductivity for Power Modules	48
High-Performance Nd-Fe-B Sintered Magnets "Technology for Reducing Heavy Rare Earth Requirement".....	49
Compact, Low Loss Leakage Transformer Using High Frequency MnZn Ferrite.....	50
High Quality SiC Epitaxial Film	51
Nickel Based Alloy Valves	52
Flame Proof Enclosures Type Variable-Speed Electric Motor Driven Segment Ball Valve	53
Snow Melting Mat for Pedestrians	54
Products of PROTERIAL Group	56
Technical Awards 2021	58



村上 元

株式会社プロテリアル
執行役員 CTO
技術開発本部長

Hajime Murakami

Proterial, Ltd.
Executive Officer, CTO General Manager,
Technology, Research & Development Division

新装刊に当たって

For the New Edition

当社はこの度、新しい資本パートナーと共に「持続可能な社会を支える高機能材料会社」として変革と成長をさらに加速していくことをめざし、株式会社プロテリアルとして再出発することになりました。

新商号プロテリアル (PROTERIAL) は、当社の企業理念を構成するMission「質の量産」、Vision「持続可能な社会を支える高機能材料会社」、Values「至誠」「夬則彊 (和すれば強し)」のエッセンスを反映しており、“PRO” + “MATERIAL” から作られています。“PRO” が表すのはProfessional (専門的な)、Progressive (革新的な)、Proactive (主体的な) の3つの言葉で、それぞれに「期待を超える仕事」「挑戦し続ける意志」「主体的な姿勢」という意味を込めています。“MATERIAL” はこれら3つの“PRO” に支えられた独創的な技術から生み出される、高機能材料を意味します。

本技報は、株式会社プロテリアルとして発行する記念すべき第一号の技報となります。前身である日立金属技報は、当社グループの研究及び開発の成果をお客様にとどまらず広く世の中の皆様にご紹介することを目的に1985年に創刊されました。創刊号を改めて読みますと、当時急速に伸長す

るエレクトロニクス分野への対応を強化している様子が見え、かえると共に、高品質の材料、製品を世界に届けようとする気概と、新素材への挑戦やお客様の新製品開発に応えようとする熱い思いが感じられます。

あれから38年、インターネットによる情報革命を経て、物質やエネルギーをひたすら消費する社会から、生活の質や持続可能な社会の実現を重視した社会へと変貌しつつあります。環境重視の流れは、我々のように多くのエネルギーと物質を使って製品を生み出す産業にとって非常に困難な課題です。しかし、カーボンニュートラルをはじめ環境社会に対応すべくモノづくりの革新を進めること、更にはお客様の環境課題を解決する材料、製品を提供することは我々の使命です。独創的な技術と質の追求によってお客様の課題を解決し、世界の人々に新たな価値を提供するという当社グループの営みは1910年の創業以来、決して変わることはありません。株式会社PROTERIALに変わりましても社会やお客様からのご要望に応えられるよう、革新的な技術開発、新製品開発に挑戦してまいります。今後ともご指導、ご鞭撻のほどをよろしくお願い申し上げます。

With our new capital partner, we have decided to restart as Proterial, Ltd. with the aim of further accelerating our transformation and growth as a "high-functional materials company that supports a sustainable society.

The new trade name, Proterial, reflects the essence of our corporate philosophy: Mission " Make the best quality available to everyone," Vision " Leading sustainability by high performance," Values " Unfaltering integrity," and " United by respect". It is made from "PRO" + "MATERIAL". PRO" stands for "Professional," "Progressive," and "Proactive. They mean "work that exceeds expectations," "a will to continue to take on challenges," and "a proactive attitude. MATERIAL" means high-functional materials produced by creative technologies supported by these three "PROs".

This technical report is the first technical report to be published by Proterial, Ltd. The predecessor, Hitachi Metals Technical Review was first published in 1985 to introduce the results of the Hitachi Metals Group's research and development not only to our customers but also to the world at large. Reading the first issue again, we can see how the company was strengthening its response to the rapidly growing electronics field at that time, as well as its

determination to deliver high-quality materials and products to the world and its passion to meet the challenges of new materials and the development of new products for its customers.

In the 38 years since then, after the information revolution brought about by the Internet, we are now in the process of transforming from a society that consumes materials and energy to one that emphasizes the quality of life and the realization of a sustainable society. The trend toward greater emphasis on the environment is a very difficult challenge for an industry like ours that uses a lot of energy and materials to produce its products. However, it is our mission to promote innovation in manufacturing to meet the needs of a carbon-neutral and other environmental society, and to provide materials and products that solve our customers' environmental issues. Since its founding in 1910, we have never changed its commitment to solving customers' problems and providing new value to people around the world through the pursuit of original technology and quality. Proterial, Ltd. will continue to take on the challenge of developing innovative technologies and new products to meet the demands of society and our customers. We look forward to your continued guidance and encouragement.

窒化ホウ素ナノチューブの高純度化技術

Purification Technology for Boron Nitride Nanotube

藤枝 正*
Tadashi Fujieda

廣金 優二*
Yuji Hirokane

野々口 斐之**
Yoshiyuki Nonoguchi

窒化ホウ素ナノチューブ(BNNT)の高純度化プロセス確立を目的に、BNNT合成物に含まれる副生成物を除去し、BNNTの収率を高めることができる界面活性剤ポリマー種と、その添加量および分散・分離条件を検討した。界面活性剤として、sp³結合性のCH基を有する非イオン性ポリマーを適用した場合、sp³結合性のCH基を有するイオン性ポリマーやsp²結合性のCH基を有する非イオン性ポリマー適用時に比べ、副生成物である六方晶窒化ホウ素層で覆われたホウ素粒子や六方晶窒化ホウ素の薄片をほとんど含まない高純度なBNNTを50%以上の高収率で得ることができた。なお、高純度 BNNTを50%以上の収率で得ることのできる高純度化プロセス条件として、界面活性剤添加量はBNNT合成物1 mg当り、1~5 mg、超音波分散条件は出力:10 W、処理時間:20~40 min、遠心分離条件は遠心力:30k×g、処理時間:3 hであった。今後は、BNNT特有の高剛性、高熱伝導性、耐高温酸化性、絶縁性、等を活かした製品の実用化をめざす。

A surfactant polymer species that can remove byproducts contained in boron nitride nanotubes (BNNTs) and increase the BNNT yield was investigated along with the byproduct concentration and the dispersion and separation conditions, with the aim of developing a process for purifying BNNTs. The high yield more than 50% of BNNT which contains less amount of the byproducts such as the boron particles covered with the hexagonal boron nitride layers and the hexagonal boron nitride thin sheets could be achieved in the case of the use of the nonionic polymer with sp³-binding CH group than in the case of the use of the ionic polymer with sp³-binding CH group and the nonionic polymer with sp²-binding CH group. As the purification process conditions to get BNNTs contain little amount of the byproduct at more than 50% yield, the addition amount of the surfactant polymer was 1-5 mg per 1 mg of BNNT products, the ultrasonic dispersion conditions were the output: 10W and the treatment time: 20-40 min, the centrifugation conditions were the centrifugal force: 30k × g and the treatment time: 3 h. The future goal is the implementation of the products using the BNNT's unique properties such as high rigidity, high thermal conductivity, high temperature oxidation resistance and insulation.

*
株式会社プロテリアル
グローバル技術革新センター
Global Research & Innovative
Technology Center,
Proterial, Ltd.

**
奈良先端科学技術大学院大学/
京都工芸繊維大学
National University Corporation
Nara Institute of Science and
Technology/ National University
Corporation Kyoto Institute of
Technology

■ Key Words : 窒化ホウ素ナノチューブ, 高純度化, ポリマー
■ R&D Stage : Research

1. 緒言

窒化ホウ素ナノチューブ(BNNT: Boron Nitride Nanotube)は同数の窒素とホウ素からなるハニカム構造体を平面上に全て隣り合うように並べたシートを円筒状に丸めたチューブ状物質であり、カーボンナノチューブ(CNT: Carbon Nanotube)と類似した構造を有する。そのため、CNTと同等の剛性を有するが、構成元素の違いに起因して、CNTよりも耐高温酸化性に優れている他、絶縁性、圧電性、中性子吸収性、等を有する。表1にBNNTとCNTの特性比較表を示す。これらの特性を活かしたBNNTの適用分野としては、複合材、エネルギー・環境、バイオメディカル分野が挙げられる。

BNNTはCNT同様、金属、セラミックス、樹脂の強化フィラーとして使用できる。また、耐熱性、熱伝導性、中性子線吸収能も付与でき、航空宇宙、軍事、自動車分野向け部品への適用が期待される。特に、BNNTの耐高温酸化性や高中性子吸収能を活かした将来の先進的な航空宇宙部材への適用が期待されている。

また、BNNTの高熱伝導性および絶縁性を活かしたエレクトロニクス部品への適用が期待されている。さらに、BNNTは軽元素から構成されているため、低密度であるとともに絶縁性もあるため、バッテリーのセパレーターやハイエンド・バッテリーのアノードの保護膜への適用も考えられている。一方、CNTやグラフェンからなる導体とドーピングされたBNNTを組み合わせた多接合ソーラーセルや、海水淡水化や油/水分離、水処理用の膜や圧電特性を活かし、過酷な高温環境で使用可能な新しいセルフパワーのセンサー、モーター、発電デバイスへの適用も期待されている。

一方、多くの臨床試験や細胞毒性試験より、BNNTの生体安全性が証明されており、ドラッグ・遺伝子デリバリー、組織工学、造影剤、整形外科用インプラントへの適用が検討されている。特に、BNNT添加により機械

特性を向上させた生分解性ポリマーや無機ナノコンポジットのインプラントや再生医療におけるScaffold(足場材)への適用が期待されている。

また、BNNTの中性子吸収能を活かして、癌細胞を検出して死滅させる癌治療への応用が考えられている¹²⁾。

ところで、BNNT合成物には、図1に示すように、六方晶窒化ホウ素(h-BN)層で覆われたホウ素粒子や六方晶窒化ホウ素の薄片(h-BNシート)から成る副生成物が50 wt%程度存在している。これらの副生成物はBNNTに比べ、アスペクト比が小さいため、上記の強化フィラーとしての添加効果が小さいのみならず、これらの副生成物が増加すると、複合材の脆化を引き起こす可能性がある。また、これらの副生成物はBNNTに比べ、比表面積も小さいため、これらの副生成物が増加すると、機能性膜の特性劣化も招く可能性がある。さらに、ドラッグ・デリバリー用途では、BNNTの中空部に薬剤を注入するため、中空部の無い副生成物は機能しないのみならず、これらの増加により副作用が増大する恐れがある。

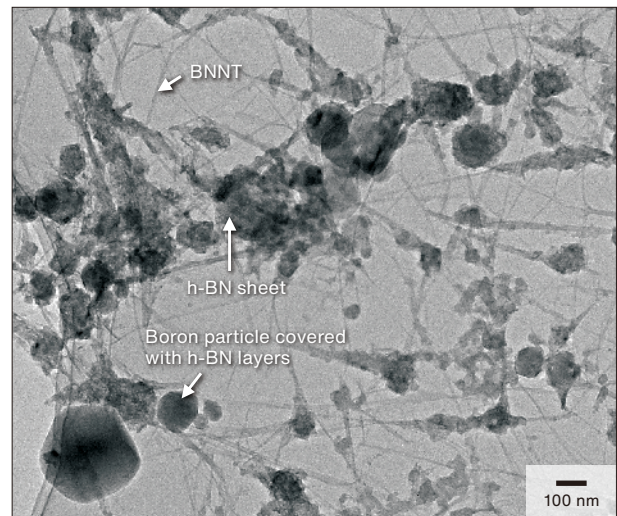


図1 BNNT 合成物の透過電子顕微鏡像

Fig.1 TEM image of as-synthesized BNNT products

表1 BNNT と CNT の特性比較

Table 1 Property comparisons of BNNT and CNT

Properties	Boron Nitride Nanotube (BNNT)	Carbon Nanotube (CNT)
Young's modulus (GPa)	~ 1,300 ^{1), 2)}	~ 1,250 ³⁾
Thermal conductivity coefficient (W/mK)	350 (for outer diameter of 30-40 nm) ⁴⁾	350 (for outer diameter of 30-40 nm) ⁴⁾
Electrical conductivity	Insulating (band gap : 5-6 eV ⁵⁾⁻⁷⁾	Metallic or Semiconducting
High-temperature oxidation resistance	Burn at 800-1,000°C in the air ^{8), 9)}	Burn at 500°C in the air ⁹⁾
Piezoelectric properties	Piezoelectric constant: 0.84 - 41.12 pm/V ^{10), 11)}	No
Thermal neutron capture cross section	Boron isotope enrichment dependent (¹⁰ B: 3825 barns, ¹¹ B: 0.0055 barns, N: 1.9 barns)	C: 0.0035 barn

一方、BNNTと副生成物の構成元素や結晶構造が同じであるため、化学的特性が類似しており、副生成物のみを化学エッチングにより除去することが難しい。そこで、BNNTへの界面活性剤の化学修飾により、BNNTを溶媒に分散させた後、遠心分離処理により、BNNTと副生成物を分離する方法を検討した¹³⁾。

2. 界面活性剤ポリマーの選択

本研究で対象とする直径5~10 nmの細径BNNTの界面活性剤ポリマーとして、sp³結合性のCH基を有する非イオン性ポリマーが好適であると考えた。その理由は、次のとおりである。(1)柔軟性のあるsp³結合性の主鎖を有するポリマーは柔軟性が高く、細径BNNTに巻き付きやすい、(2)π軌道の対称性が低いと推測されるBNNTとCH/π相互作用(水素結合)するポリマーはBNNTと結合しやすい、(3)非イオン性ポリマーは、有機溶媒と組み合わせるため、物質周辺にミセルが形成されず、副生成物よりも小さいBNNTへ選択的に吸着しやすい。

具体的には、図2に示す構造を有する置換可能な2, 3, 6位の水酸基のうち、少なくとも一か所がアルキルエーテルである置換グルコース構造を繰り返し単位に有し、1, 4位で連結したエチルセルロース(EC)を選択した。

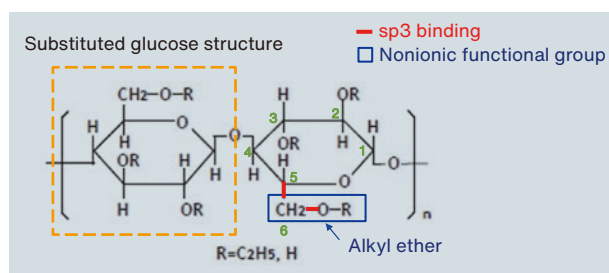


図2 エチルセルロールの分子構造

Fig.2 Molecular structure of Ethyl cellulose (EC)

3. 実験方法

3.1 BNNT合成物の高純度化プロセス

BNNT合成物の高純度化プロセスを図3により説明する。界面活性剤ポリマーと有機溶媒の混合液を作製後、水分を除去したBNNT合成物を投入し、超音波ホモジナイザーにより分散処理を施した。その後、分散液を遠沈管に移し、テーブルトップ冷却遠心機により遠心分離処理を施した。最後に、沈殿物を混入させぬように、上澄み液のみを取り出した。

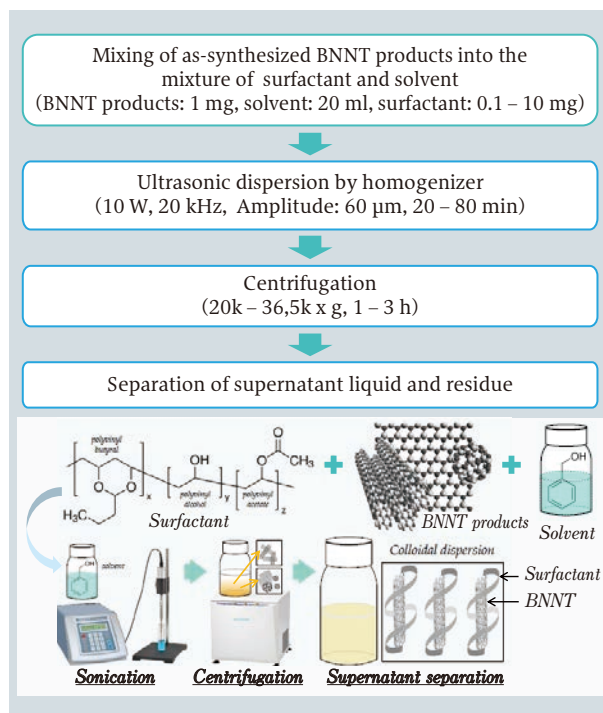


図3 BNNT合成物の高純度化プロセス

Fig.3 Purification process of as-synthesized BNNT products.

3.2 高純度化処理前後のBNNT合成物の評価

高純度化処理前後のBNNT合成物および残存する副生成物の形態および存在量を走査電子顕微鏡(SEM: Scanning Electron Microscopy)、透過電子顕微鏡(TEM: Transmission Electron Microscopy)により評価した。また、分散液に含有する水分および界面活性剤量を熱重量・示差熱分析装置(TG-DTA: Thermogravimetry-Differential Thermal Analysis)により、昇温速度:15°C/min, 最高温度:1,000°C(保持無し)の条件にて測定した。また、分散液の紫外光吸収率を吸光光度計により測定した。

4. 結果と考察

4.1 高純度化に及ぼす界面活性剤ポリマー(=エチルセルロース(EC))添加量の影響

紫外域におけるBNNT分散液の光吸収特性の界面活性剤(EC)添加量依存性を図4に示す。なお、BNNT合成物添加量は1 mg, BnOH溶媒添加量は20 mlの一定とした。図4(a)より最大吸収波長は、EC添加量に依存せず、 $\lambda = 274 \sim 279$ nmであることがわかる。この波長域の光子エネルギーは、 $h\nu = 4.44 \sim 5.02$ eVであり、BNNTのバンドギャップの理論値(~ 5.5 eV)¹⁴⁾に相当する。最大吸光度のEC添加量依存性を図4(b)に示す。

EC添加量増加とともに、最大吸収量は対数関数的に増加し、EC添加量が1~5 mg程度で飽和する傾向を示した。

また、EC添加量を変えて超音波分散および遠心分離処理した分散液の上澄み液に含まれる存在物および残渣のSEM像を図5に示す。EC添加量に依らず、上澄み液に含まれる物質のほとんどはBNNTであり、図4における光吸収はBNNTによるものと考えられる。図5(a) EC添加量0.1 mgでは、残渣には多量のBNNTが存在し、上澄み液中のBNNTは少量と思われる。図5(b) EC添加量0.8 mgでは、上澄み液に含まれるBNNT量は増加したが、図5(c) EC添加量1 mgの上澄

み液に含まれるBNNTよりも多く、数本のBNNTがバンドル化していると考えられる。EC添加量0.8 mgではBNNTを孤立分散させるために不十分であると考えられる。以上の結果より、界面活性剤(EC)の適正添加量は、1~5 mg(BNNT合成物 1 mg当り)と推定される。

4.2 高純度化に及ぼす超音波分散時間の影響

ECの添加量を前節で述べた最適範囲内の1.7 mg (BNNT 1 mg当り)として、高純度化に及ぼす超音波処理時間の影響を検討した。EC(25 mg), BnOH(20 ml), BNNT合成物(15 mg)からなる混合液の

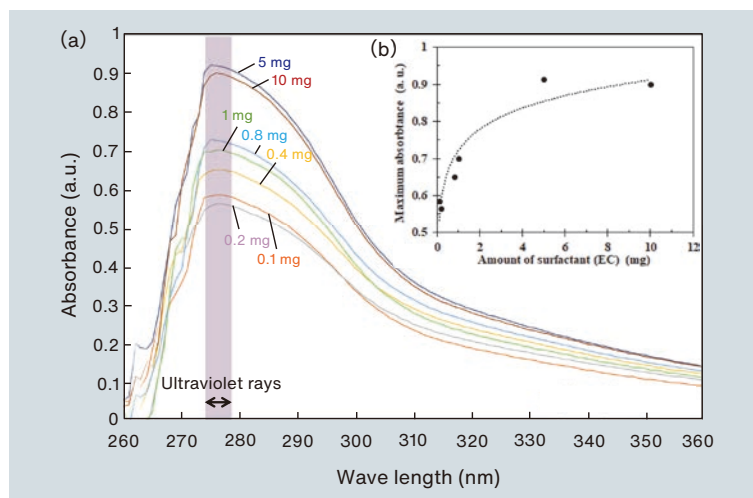


図4 紫外域における異なる界面活性剤量の BNNT 分散液の (a) 光吸収量の波長依存性および (b) 最大吸収量の界面活性剤添加量依存性

Fig.4 The dependence of wave length on the absorption amount of ultraviolet rays in BNNT products dispersion liquid containing the different amount of surfactant (EC) (a) and the dependence of the amount of the surfactant on the maximum absorption amount of ultraviolet rays (b).

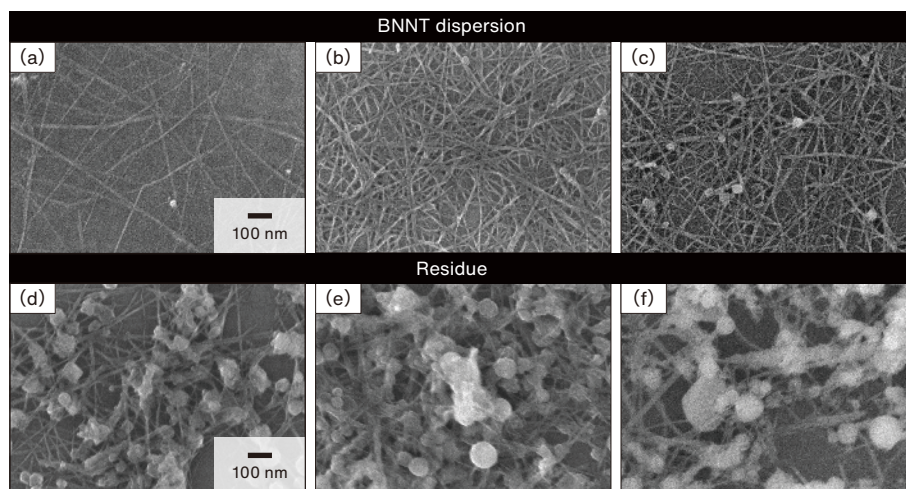


図5 界面活性剤 (EC) 添加量を変えて超音波分散および遠心分離処理した分散液の上澄み液および残渣の存在物の SEM 像 (EC 添加量:0.1, 0.8, 1 mg, BnOH 添加量: 20 ml, BNNT 合成物添加量: 15 mg, 超音波条件: 10 W × 20 min, 遠心分離条件: 30k × g, 3 h) (a) 0.1 mg EC 添加分散液の上澄み液含有物, (b) 0.8 mg EC 添加分散液の上澄み液含有物, (c) 1 mg EC 添加分散液の上澄み液含有物, (d) 0.1 mg EC 添加分散液の残渣, (e) 0.8 mg EC 添加分散液の残渣, (f) 1 mg EC 添加分散液の残渣

Fig.5 SEM images of the substances in supernatant liquid and residue of mixture liquid consisting of EC (0.1, 0.8, 1 mg), BnOH (20 ml) and BNNT products (15 mg) after ultrasonic dispersion treatment (10 W × 20 min) and centrifugation (30k × g, 3 h) (a) Contents of supernatant liquid in dispersion with 0.1 mg EC, (b) Contents of supernatant liquid in dispersion with 0.8 mg EC, (c) Contents of supernatant liquid in dispersion with 1 mg EC, (d) Residue of supernatant liquid in dispersion with 0.1 mg EC, (e) Residue of supernatant liquid in dispersion with 0.8 mg EC, (f) Residue of supernatant liquid in dispersion with 1 mg EC

超音波(出力10 W)処理時間と分散・遠心分離後の上澄み液に含有するBNNT形態の関係を調査した。図6に示すように、副生成物残存量の処理時間依存性はほとんど認められず、処理時間20 minでもほとんどの副生成物が分離除去されていた。一方、処理時間60 minではBNNTが短くなり、処理時間80 minではBNNTのチューブ構造が壊れている様相を呈していた。

また、前記混合液の分散・遠心分離後の残渣のSEM像を図7に示す。処理時間40 min以下では、六方晶窒化ホウ素層で覆われたホウ素粒子や六方晶窒化ホウ素の薄片の副生成物が多く含まれており、BNNTと副生成物が上手く分離されていることがわかる。一方、超音波分散処理時間が60 min以上になると、短いBNNTの含有量が増加する傾向が認められた。これらの結果より、BNNT

の破壊防止のため、超音波処理時間を必要最小限にする必要があり、20~40 min程度が適正と考えられる。

4.3 高純度化に及ぼす遠心分離条件の影響

遠心分離条件(遠心力と処理時間)と分離後の上澄み液に残存する副生成物量の関係を調査した。異なる遠心力により分離された上澄み液に含有するBNNT合成物のSEM像を図8に示す。遠心力増大とともに、残存する六方晶窒化ホウ素層で覆われたホウ素粒子のサイズおよび含有量が低下し、遠心力 $30k \times g$ の条件において、そのサイズおよび含有量が最小となった。一方、遠心力 $36.5k \times g$ の条件においては、微小フラーレン量の増加およびBNNTの短小化が認められた。これらの結果より、遠心力は $30k \times g$ が適正と考えられる。

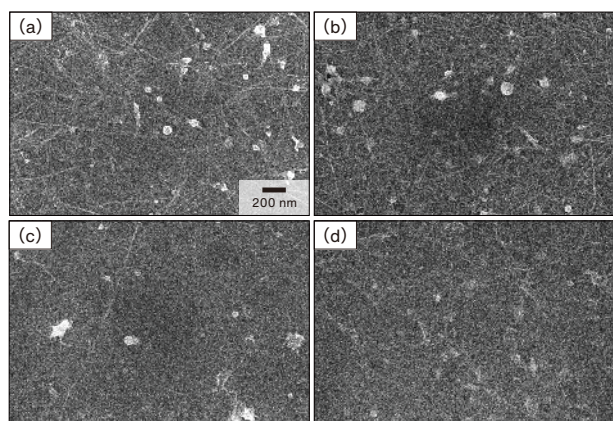


図6 EC (25 mg), BnOH (20 ml), BNNT 合成物 (15 mg) からなる混合液の超音波 (出力 10 W) 処理時間と分散・遠心分離後の BNNT の形態の関係 (a) 20 分 (b) 40 分 (c) 60 分 (d) 80 分

Fig.6 The relationship between morphology of BNNT and ultrasonic dispersion treatment (10 W) duration in mixture liquid of EC (25 mg), BnOH (20 ml) and as-synthesized BNNT products (15 mg) after centrifugation (a) 20 min, (b) 40 min, (c) 60 min, and (d) 80 min

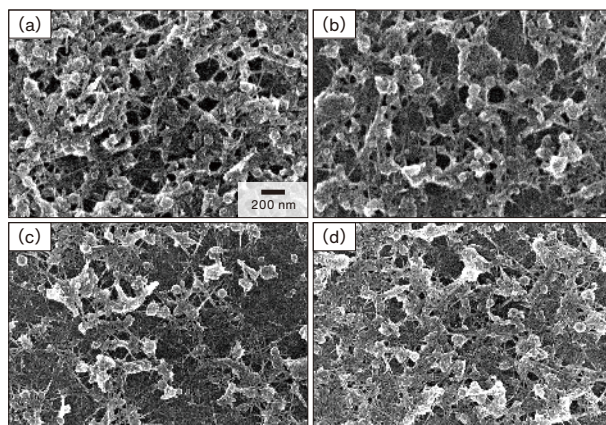


図7 EC(25 mg), BnOH(20 ml), BNNT 合成物(15 mg) からなる混合液の超音波(出力 10 W) 分散・遠心分離後の残渣の SEM 像 (a) 20 分 (b) 40 分 (c) 60 分 (d) 80 分

Fig.7 The relationship between ultrasonic dispersion treatment duration at 10 W and the morphology of BNNT in the residue of mixture liquid of EC (25 mg), BnOH (20 ml) and as-synthesized BNNT products (15 mg) after centrifugation (a) 20 min, (b) 40 min, (c) 60 min, and (d) 80 min

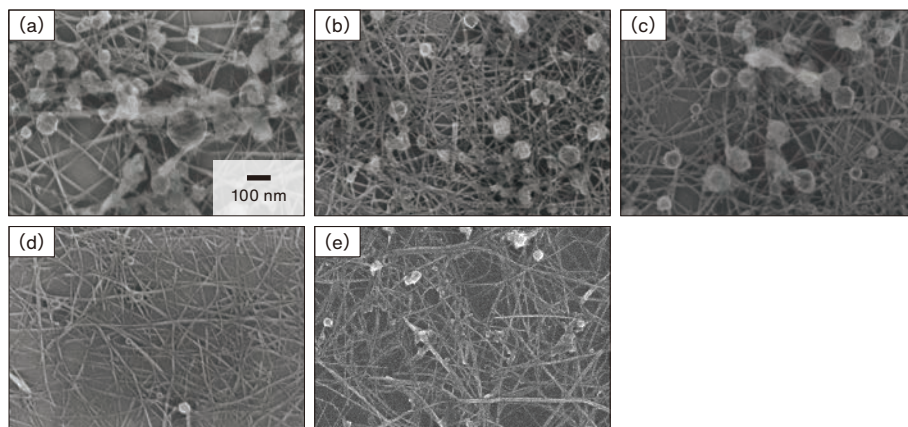


図8 EC (25 mg), BnOH (20 ml), BNNT 合成物 (15 mg) からなる混合液の遠心分離処理における遠心力と上澄み液に残存する副生成物量の関係 (遠心分離処理時間: 3 h, 超音波分散条件: 10 W \times 20 min) (a) 未処理 (b) $10k \times g$ (c) $20k \times g$ (d) $30k \times g$ (e) $36.5k \times g$

Fig.8 The relationship between centrifugal force and the amount of byproducts in supernatant liquid of mixture liquid of EC (25 mg), BnOH (20 ml) and BNNT products (15 mg). (Centrifugation duration: 3 h, Ultrasonic conditions: 10 W \times 20 min) (a) raw materials, (b) $10k \times g$, (c) $20k \times g$, (d) $30k \times g$, (e) $36.5k \times g$

次に、一定遠心力(30k×g)下で、異なる時間処理した後の上澄み液および残渣に存在するBNNT合成物のSEM像を図9に示す。長時間処理するほど、上澄み液中に残存するフラーレン量が減少し、残渣に含まれる界面活性剤ポリマー(フラーレンやBNNTを全体的に被覆している膜状物質)量が増加し、3 h処理後、上澄み液中に残存するフラーレンはほとんど消失した。これらの結果より、適正な遠心分離条件は、遠心力:30k×g, 処理時間:3 hと考えられる。

4.4 高純度化BNNTの純度評価

上記した適正条件で処理した高純度化BNNT(p-BNNT)とBNNT合成物(r-BNNT)のフーリエ赤外分光光度計(FT-IR: Fourier Transform Infrared Spectroscopy)による赤外スペクトルを図10に示す。p-BNNTにおいては、B-N面内の光学モード(TO)¹⁵⁾とBNNTのB-N-B面外座屈モード(R)¹⁶⁾にそれぞれ起因する波長である1,366 cm⁻¹と811 cm⁻¹に明確なピークが認められる。一方、BNNT合成物においてもこれらの波長付近にピークが認められるが、ピークの形状、強度、幅が異なる。また、BNNT合成物においては、1,600 cm⁻¹から1,200 cm⁻¹にかけてブロードなピークが観察される。これは、BNNTのB-N結合の接線および縦方向の周波数モード由来のピークと副生成物のh-BN由来のピーク¹⁷⁾がオーバーラップしているためと考えられる。p-BNNTにおける各ピークは副生

成物に比べて、ピーク幅が狭く、対称性が高い。また、r-BNNTの803 cm⁻¹におけるピーク位置がp-BNNTでは811 cm⁻¹へシフトしている。これは最近、Harrisonらが報告しているFT-IRによるBNNTに含有するh-BNの定量評価に関する検討結果に類似している¹⁸⁾。彼らは、RとTOモードに由来する780 cm⁻¹と1,327 cm⁻¹におけるピーク強度比がh-BNの含有量に比例することを示している。

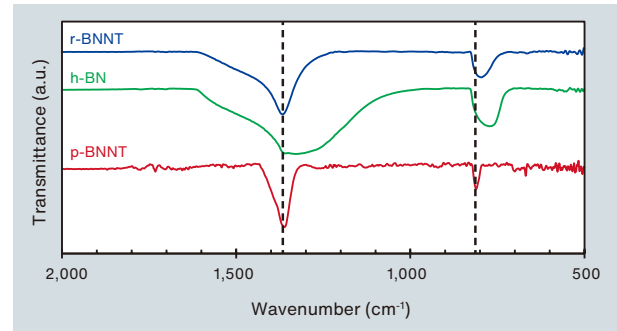


図10 高純度化 BNNT (p-BNNT) と BNNT 合成物 (r-BNNT) および h-BN の FT-IR スペクトル

Fig.10 FT-IR spectra of purified BNNT (p-BNNT), as-synthesized BNNT products and h-BN.

4.5 高純度化に及ぼす界面活性剤ポリマー種の影響

第2節で述べた界面活性剤ポリマー選択の考え方を検証するため、高純度化処理後に残存する副生成物の含有量および、BNNTの回収率に及ぼす界面活性剤ポリマー種の影響を調べた。sp³結合性の界面活性剤ポリマー3種(EC: エチルセルロース, PVB: ポリビ

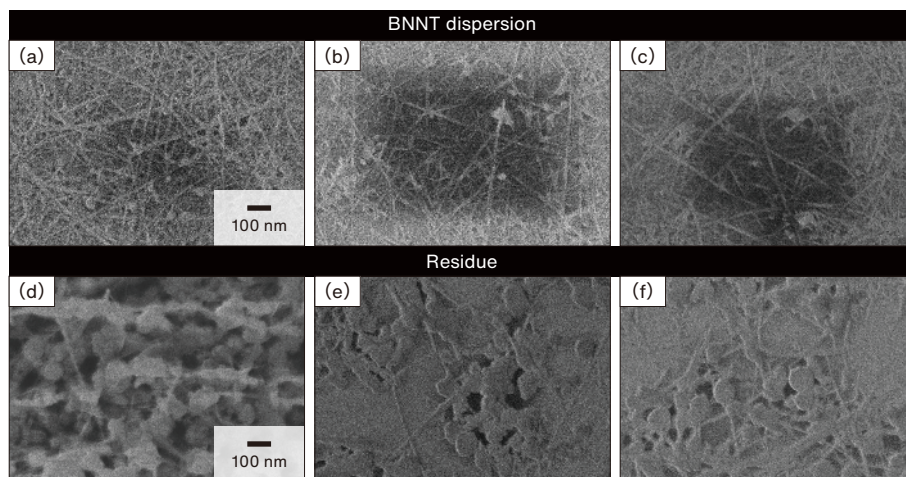


図9 EC (25 mg), BnOH (20 ml), BNNT 合成物 (15 mg) からなる混合液の遠心分離処理における上澄み液および残渣の存在物のSEM像(遠心力: 30k × g, 超音波分散条件: 10 W × 20 min) (a) 1 h 遠心分離後分散液の上澄み液含有物, (b) 2 h 遠心分離後分散液の上澄み液含有物, (c) 3 h 遠心分離後分散液の上澄み液含有物, (d) 1 h 遠心分離後分散液の残渣, (e) 2 h 遠心分離後分散液の残渣, (f) 3 h 遠心分離後分散液の残渣

Fig.9 SEM images of the substances in supernatant liquid and residue in mixture liquid consisting of EC (25 mg), BnOH (20 ml) and BNNT products (15 mg) after centrifugation at different duration (1, 2, 3 h) at 30k × g. (Ultrasonic dispersion treatment condition: 10 W × 20 min). (a) contents of supernatant liquid in dispersion centrifugated for 1 h, (b) contents of supernatant liquid in dispersion centrifugated for 2 h, (c) contents of supernatant liquid in dispersion centrifugated for 3 h, (d) residues of supernatant liquid in dispersion centrifugated for 1 h, (e) residues of supernatant liquid in dispersion centrifugated for 2 h, (f) residues of supernatant liquid in dispersion centrifugated for 3 h

ニルブラチール, CMC: カルボキシメチルセルロース) およびsp2結合性の界面活性剤ポリマーであるPmPV: ポリ[m-フェニレンビニレン-co-(2,5-ジオクトキシ-p-フェニレンビニレン)]と, BNNT合成物および溶媒からなる混合溶液を超音波分散, 遠心分離した後の上澄み液に含有するフラーレンおよび六方晶窒化ホウ素の薄片からなる副生成物量をTEM像により定性比較した結果を図11に示す。なお, 溶媒として, ECおよびPVBの場合は, ベンジルアルコール (BnOH), CMCの場合は純水(H₂O), PmPVの場合には, クロロホルム(CHCl₃)を用いた。

CMC適用時の副生成物含有量は, 他の界面活性剤適用時に比べて格段に多く, 特に, 大きいフラーレンが多く認められた。イオン性CMCの溶媒はH₂Oであり, 含有物はその周辺に形成されたミセル内部の疎水性空間に内包されることにより溶解する。ミセルサイズが物質形状に追従するため, 比較的大きい含有物も溶解されてしまうため大きい六方晶窒化ホウ素層で覆われたホウ素粒子の残存量が多くなったと推察される。

一方, EC, PVB, PmPVは非イオン性であり, 有機溶媒を使用するため, BNNT周辺にミセルは形成されず, BNNTと副生成物への界面活性剤の吸着性, およびこれらの可溶化度に差異が生じるため, BNNTと副生成物とを十分分離出来たと推察される。また, EC, PVB, PmPV適用時における副生成物含有量を比較すると, PVB適用時が最も少なく, ECおよびPmPV適用時はほぼ同量であった(PVB < EC ≒ PmPV)。

次に, 各種界面活性剤を適用した場合の超音波分散, 遠心分離処理後の上澄み液に分散するBNNT質量を(1)式より求めた。残渣に含有する水分量および界面活性剤重量は, 残渣の熱重量分析(TGA)により測定された。(2)式より求めた上澄み液中に分散するBNNTの回収率を表2に示す。なお, BNNT合成物に含まれるBNNT含有率を製造元(TEKNA社)公表値の50 wt%とした。

$$\begin{aligned} \text{上澄み液中BNNT質量} &= \text{BNNT合成物質量} - \text{残渣質量} \\ &\times \{1 - (\text{H}_2\text{O質量} + \text{界面活性剤質量})\} \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \text{BNNT回収率} &= \frac{\text{上澄み液中BNNT質量}}{(\text{BNNT合成物質量} \times 0.5)} \times 100 \end{aligned} \quad (2)$$

表2より, ECおよびPVB適用時は他の界面活性剤適用時よりも回収率が高いことがわかる。PmPVはsp2結合性の主鎖を有するため, sp3結合性の主鎖を有するECやPVBに比べて剛直であるため, 細径の窒化ホウ素ナノチューブに巻き付き難く, BNNTの分散が不十分であったと推察される。

表2 4種類の界面活性剤を適用し, 超音波分散, 遠心分離処理後の上澄み液に分散するBNNTの回収率比較

Table 2 Response rate of BNNT in supernatant liquid of mixture liquid consisting of 4 different types of surfactant (25 mg), solvent (20 ml) and BNNT products (15 mg) after ultrasonic dispersion treatment (10 W x 20 min) and centrifugation (30k x g, 3 h).

Surfactant	EC	PVB	PmPV	CMC
Response rate of BNNT (%)	53.1	49.0	36.9	26.7

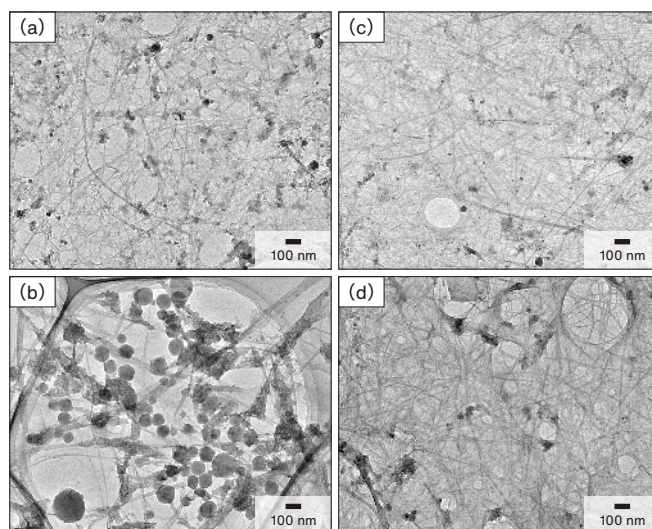


図11 4種類の界面活性剤とBNNT合成物および溶媒からなる混合溶液を超音波分散, 遠心分離後の上澄み液中の含有物のTEM像 (a) EC (b) CMC (c) PVB (d) PmPV

Fig.11 TEM images of the substances in supernatant liquid of mixture liquid consisting of 4 different types of surfactant (25 mg), solvent (20 ml) and BNNT products (15 mg) after ultrasonic dispersion treatment (10 W x 20 min) and centrifugation (30k x g, 3h) (a) EC, (b) CMC, (c) PVB, (d) PmPV

5. 結言

BNNT高純度化プロセス確立を目的に、副生成物(ホウ素成分:約25 wt%, 窒化ホウ素成分:約25 wt%含有)をほとんど含有しないBNNTを高収率で得られる界面活性剤種とその添加量および分散・分離条件を検討し、以下の結果を得た。

- (1) sp³結合性のCH基を有する非イオン性ポリマーを適用した場合、sp³結合性のCH基を有するイオン性ポリマーやsp²結合性のCH基を有する非イオン性ポリマー適用時に比べ、副生成物である六方晶窒化ホウ素層で覆われたホウ素粒子や六方晶窒化ホウ素の薄片をほとんど含有しないBNNT(TEM観察およびFT-IRスペクトルにより確認)を50%以上の高収率で回収。
- (2) 界面活性剤(エチルセルロース: EC)添加量増加とともに、分散・分離後の上澄み液に含有するBNNTは対数関数的に増加し、EC添加量1 ~ 5 mg程度で飽和。EC添加量0.8 mg以下ではBNNTのバンドル化が認められたため、適正な界面活性剤添加量はBNNT合成物 1 mg当り1~5 mgと推定。
- (3) 超音波出力10 Wにおいて、副生成物残存量の処理時間依存性はほとんど認められず、20 min間の超音波処理によりほとんどの副生成物を分離除去可能。処理時間60 min以上では、BNNTの短小化や破壊が認められたため、適正な超音波分散条件は、出力:10 W, 処理時間:20~40 minと推定。
- (4) 遠心力増大とともに、上澄み液に残存する六方晶窒化ホウ素層で覆われたホウ素粒子のサイズおよび含有量が低下し、遠心力30k×gの条件において、そのサイズおよび含有量が最小化。また、一定遠心力(30k×g)下では、長時間処理するほど上澄み液中の六方晶窒化ホウ素層で覆われたホウ素粒子が低減し、3 h処理後、ほとんど消失したことから、適正な遠心分離条件は、遠心力:30k×g, 処理時間:3 hと推定。

6. 謝辞

本研究は奈良先端技術大学院大学 野々口斐之客員准教授(京都工芸繊維大学 講師)との共同研究成果の一部を纏めたものである。本研究にご協力頂いた関係者に謝意を表す。

引用文献

- 1) Simpson, J. A., Composition and Origin of Cosmic Rays, Springer Netherlands (1983), p.1.
- 2) Kim, M.-H. Y., et al., NASA-TP-3473 (1994).
- 3) A. Krishnan, et al, Phys. Rev. B, 58 (1998), p.14013.
- 4) C. W. Chang, et. al., Phys. Rev. Lett. 97 (2006), p.085901.
- 5) Rubio, A., et al., Phys. Rev. B, 48 (7) (1994), p.5081.
- 6) Blasé, X., et al., Europhys. Lett. 28 (5) (1994), p.335.
- 7) Lee, C. H., Chem. Mater. 22 (5) (2010), p.1782.
- 8) C. W. Chang, et. all., Phys. Rev. Lett. 97 (2006), p.085901.
- 9) D. Golberg, Scr. Mater., 44 (2001), p.1561.
- 10) Jin Ho Kang, et. al., ACS Nano, 9, 12 (2015), p.11942.
- 11) Chuncheng Ban, et. al., J. Mater. Sci., 54 (2019), p.14074.
- 12) Wellington Marcos da Silva, et. al, Applied Radiation and Isotopes, 157 (2020), p.109032.
- 13) Florencio D. De los Reyes, et. al, Nano Select, 2, 8 (2021), p.1517.
- 14) X. BLASE, et. al., A.Europhys. Lett., 28, 51 (1994), p.335.
- 15) Z. Gao, et. al, J. Am. Chem.Soc., 132 (2010), p.4976.
- 16) D. Kim, et. al, Chem. Commun., 51 (2015), p.7104.
- 17) C. H. Lee, et. al, Nanotechnology, 19 (2008), p.455605.
- 18) H. Harrison, et. al, Nanoscale Adv. 1 (2019), p.1693.



藤枝 正
Tadashi Fujieda
株式会社プロテリアル
技術開発本部
グローバル技術革新センター
博士(工学)



廣金 優二
Yuji Hirokane
株式会社プロテリアル
技術開発本部
グローバル技術革新センター
博士(学術)



野々口 斐之
Yoshiyuki Nonoguchi
奈良先端科学技術大学院大学
先端科学技術研究科 /
京都工芸繊維大学
材料化学系
博士(工学)

高耐熱・高強度アルミニウム合金線

Heat-resistant High-strength Aluminum Alloy Conductor

鷺見 亨*
Toru Sumi

西 和也**
Kazuya Nishi

秦 昌平*
Shohei Hata

導電ケーブルの導体を銅線からアルミニウム線に切り替える際、導体断面積のサイズアップを抑えることを目的として、高耐熱・高強度アルミニウム (Al-Co-Zr) 合金線を開発した。導電ケーブル導体端末を圧縮接続模擬した線材を10年間連続使用したと仮定したときに、所定温度で保持したときに硬さが10%低下する温度を耐熱温度と規定した。耐熱温度473 K以上を期待できるAl-Zr合金をベースにし、Coを添加し casting, 晶出した微細化合物を伸線加工により分散することで伸びと引張強さの向上を確認した。耐熱温度を評価し、533 Kと予測した。Al-Co-Zr合金線のさらなる引張強さの向上を目的に、冷却速度を速くするため、高温・急冷 casting を行った。これにより、アルミニウム合金中へのZr固溶量の増大を導電率、ICP発光分光分析から確認した。また、 casting 組織微細化とZr固溶量増大と時効熱処理によりZr析出強化を図り、引張強さ、伸びの向上を確認した。

We have developed a heat-resistant high-strength aluminum alloy (Al-Co-Zr) wire in order to suppress the increase in the wire cross-sectional area when the conductor is switched from copper to aluminum. The temperature calculated from the Arrhenius plot from the time when the hardness of the wire decreases by 10% (10 years) is defined as the heat-resistance temperature, assuming that the wire in the compressive connection of the conductor terminal is used continuously for 10 years. It was found that the elongation and tensile strength were improved by using an Al-Zr alloy with a heat-resistance temperature of 473 K or higher, adding Co, casting, and dispersing the fine crystallized compounds by wire drawing. The final heat-resistance temperature was predicted to be 533 K. In order to further improve the tensile strength of the Al-Co-Zr alloy wire, high-temperature casting was performed, followed by rapid cooling. The results indicated that the conductivity of the aluminum alloy increased due to the formation of a Zr solid solution. Both the tensile strength and the elongation were improved by strengthening the Zr precipitation by refining the cast structure, increasing the amount of Zr solid solution, and the use of an aging heat treatment.

*
株式会社プロテリアル
機能部材事業本部
Advanced Components &
Materials Division,
Proterial, Ltd.

**
株式会社日立製作所
エネルギービジネスユニット
風力発電システム本部
Wind Turbine Division, Energy
Business Unit, Hitachi, Ltd.

■ Key Words : 高耐熱, 高強度, Al-Co-Zr合金線
■ R&D Stage : Research

1. 緒言

アルミニウムは銅よりも軽量(アルミニウム密度: $2.6984 \times 10^{-3} \text{ g/mm}^3$, 銅密度: $8.93 \times 10^{-3} \text{ g/mm}^3$), 電気抵抗率が比較的 low (アルミニウム: $2.67 \times 10^{-8} \text{ } \Omega \text{ m}$, 銅: $1.69 \times 10^{-8} \text{ } \Omega \text{ m}$), 地表16 kmまでの元素比率を示すクラーク数では3番目に多い元素(埋蔵量豊富)で安価な金属である^{1), 2)}。アルミニウムを用いた導体は, 自動車用ワイヤーハーネスや人手不足から作業者の負担軽減のため建設・電販向けケーブルへの適用が広がっている^{3), 4)}。エネルギー有効利用の視点に立つと, 移動体軽量化効果には大きなメリットがある⁵⁾。

一方, アルミニウム地金はボーキサイトから製錬する際に非常に多くの電気が必要であり, 日本国内では作られておらず輸入している⁶⁾。銅鉱石も輸入に頼り, 可採年数(埋蔵量/年間生産数)は, アルミニウムが212年, 銅が40年と言われている⁷⁾。銅鉱石の品位低下(採掘コスト上昇), 環境問題等から銅価が上昇しており, 銅建値: 1,153 ¥/kg (2021年10月平均), アルミ地金価格: 350 ¥/kg (2021年10月)である。今後, 導電材料は適材適所の製品使用となっていくと考えられる。こうした中で, 軽量化が求められる導電材料においてアルミニウムは重量が銅と比べて1/3と有利であるが, 導電率約60%IACS(%IACS: International Annealed Copper Standard, 焼鈍した軟銅について20°Cにおける電気伝導率が $0.017241 \text{ } \mu\Omega \text{ m}$ であるときを標準として100%IACSとする)であり銅と同じ電流を流すためには断面積が増加し, 太くなる。このため, 大電流を流しても問題がないように導体の耐熱温度を高く, また導体断面積をできるだけ小さくするために引張強さを高くして, 許容電流を大きくするアルミニウム合金線の開発を行うことにした。

はじめにアルミニウム合金線のベンチマークの設定を行い, 引張強さ, 伸び, 導電率を評価し, 耐熱温度を予測した。ベンチマークの結果から耐熱性に優れたアルミニウム合金として, 架空送電線用のAl-0.4 mass%Zr合金(超々耐熱アルミニウム合金; 以後Al-0.4Zr合金と表

記)⁸⁾を選び, Al-Zr化合物を強化相として用いた。第三元素として, アルミニウム中に添加したときの導電率低下が小さい遷移金属に注目し, 予備検討にて延性の改善が認められたCoを添加したAl-Co-Zr三元合金について検討した。本論文では, Al-Co-Zr合金を casting 後, 冷間鍛造を行い, さらに引抜加工により線材を作製し, 時効熱処理を施し室温における引張強さ, 伸び, 導電率を評価し, 各種特性に対するAl-Co-Zr合金 casting 温度, casting 径の影響について報告する。

2. ベンチマークと元素添加

2.1 純アルミニウム線と既存アルミニウム合金線のベンチマーク

純アルミニウム, 既存アルミニウム合金線がどのくらいの特性であるかを調べるため, ケーブル素線サイズである $\phi 0.45 \text{ mm}$ の基本特性(一部 $\phi 0.25 \text{ mm}$) 調査と耐熱温度予測(一部 $\phi 1.01 \text{ mm}$) を行った。開発アルミニウム合金線の目標特性は, 銅線からアルミニウム線に切り替えた際, 図1に示すように導体断面積が2サイズアップするが, 1サイズアップに抑えるために導電率が55%IACS以上, 引張強さが170 MPa以上, 耐熱温度が473 K以上にできれば, 導体断面積サイズアップを50 mm²に抑えることができる。また, 伸びを10%以上とした。供試材には, 純アルミニウムとしてアルミニウム純度99.7%以上のA1070, 当社既存開発合金であるAl-0.6 mass%Fe-0.02 mass%Zr合金, 架空送電線用のAl-0.4Zr合金を用いた。端末の圧縮接続時の加工度を30%と仮定したとき, $\phi 0.45 \text{ mm}$ から $\phi 0.375 \text{ mm}$ 伸線加工(30%加工度)または $\phi 1.2 \text{ mm}$ から $\phi 1.01 \text{ mm}$ 伸線加工(29.2%加工度)したサンプルを, 所定温度, 所定時間で熱処理し, ビッカース硬さを測定して, 硬さが10年間で10%低下する臨界温度を推定し, その温度を耐熱温度とした。

既知材料について評価を行った結果を表1に示す。Al-0.4Zr合金線だけが耐熱温度473 K以上であり, 各種特性では, 導電率はすべてのサンプルで目標値を満足しているが, 引張強さ, 伸びは目標値に到達していないことが確認できた。

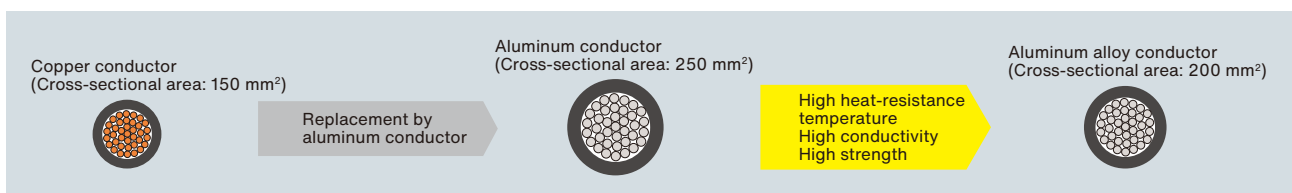


図1 製品横断面イメージ

Fig.1 Cross-sectional image of product

表1 ベンチマークと開発品特性

Table 1 Benchmark and developed aluminum alloy characteristics

Sample	Characteristics	Heat-resistance Temperature (K)	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)	Conductivity (%IACS)
Target		≥ 473	≥ 170	≥ 10	≥ 55
A1070		365 **	120 *	8 *	63 *
Al-0.6Fe-0.02Zr		396 **	146 *	8 *	60 *
Al-0.4Zr		565	155	8	59
Al-0.6Co-0.4Zr		533	194	12	58

*: φ 0.25 mm data, **: φ 1.01 mm data

2.2 元素添加初期検討

一方、アルミニウムに元素を添加した際、導電率の低下が小さい元素として遷移金属であるCoを選び、アルミニウムに添加した初期検討も行った。Feを添加した場合と比較して、導電率の低下は同等、引張強さ、伸び特性は同等以上であった。また、これらにZr添加により引張強さが向上し、Zr濃度が高い方がより引張強さが向上することも確認した。しかし、アルミニウム合金中のZr濃度を高くしてもZrが晶出物となってしまうと引張強さに寄与しないため、Zrが析出物となるようにアルミニウム合金中にZrを固溶させ、熱処理にてZrを時効析出させる必要がある。

このため耐熱温度を満足したAl-0.4Zr合金線をベースに引張強さと伸びを向上させることを目的に、①Co添加による伸び向上、②加工・熱処理による特性向上、③Zr固溶量増大によるZr析出強化の検討を実施した。

3. 実験方法

3.1 鑄造実験

2.2節の①Co添加による伸び向上、②加工・熱処理による特性向上を調べるため、供試材作製には、純アルミニウムA1070(アルミニウム純度99.7%以上)のφ9.5 mmワイヤロッドをカーボンるつぽに入れ、アルゴン雰囲気中で高周波溶解を行った。温度1,073 Kに到達した後に、Al-0.6 mass%Co-0.4 mass%Zr合金(以後Al-0.6Co-0.4Zr合金と表記)、Al-0.4Zr合金の組成になるように、Co, Zrをそれぞれ5 mass%含むアルミニウム母合金を添加し溶解した。攪拌鎮静化した後、水冷ジャケットを被せた外径50 mm、内径30 mm、長さ350 mmの半割銅鑄型中に溶湯を注ぎ、鑄造を行った。得られた鑄造材の下側20 mmの部分の横断面を渦流式導電率計により導電率測定、走査型電子顕微鏡(SEM: Scanning Electron Microscope)により組織観察、元素分布を行い、高周波誘導結合プラズマ(ICP: Inductively Coupled Plasma)発光分光分析により元素濃度分析を行った。残りの鑄造

材は、回転冷間鍛造加工によりφ9.2 mmまで加工した後、冷間伸線にてφ0.45 mmに加工し供試材とした。供試材を各温度で時効熱処理を施し、4端子法により抵抗測定、引張試験機により引張強さ、伸びを測定した。

3.2 急冷鑄造実験

2.2節の③Zr固溶量増大によるZr析出強化を調べることを目的に、Al-0.6Co-0.4Zr合金鑄造材の冷却速度を算出するため、鑄造温度:1,073 K、鑄造径:φ15 mm、φ20 mm、φ25 mm、φ30 mm鑄型内部に熱電対を沿わせ鑄造材の温度変化をデータロガーにて測定した。3.1節と同様に供試材を作製し、φ0.45 mmの573 K時効材の特性を評価した。

3.3 高温鑄造実験

2.2節の③Zr固溶量増大によるZr析出強化を調べることを目的に、次にAl-0.6Co-0.4Zr合金の鑄造温度における特性を調べるため、φ30 mm鑄造にて鑄造温度を変化させて鑄造を行った。鑄造径:φ30 mm、鑄造温度:1,023 K、1,073 K、1,123 Kの鑄造を行い、3.1節と同様に鑄造材からφ0.45mm供試材を作製し、φ0.45 mmの573 K時効材の特性を評価した。

3.4 高温・急冷鑄造実験

2.2節の③Zr固溶量増大によるZr析出強化を調べることを目的に、Al-0.6Co-0.4Zr合金中のZrをできるだけ固溶させるため、高温・急冷鑄造を行った。3.2節同様に、鑄造温度:1,123 K、鑄造径:φ15 mm、φ30 mmの鑄造材の温度変化を測定し、冷却速度を求めた。得られた鑄造材の下から20 mm部分をSEM、電子プローブマイクロアナライザ(EPMA: Electron Probe Micro Analyzer)により組織観察、元素分布測定を行い、ICP発光分光分析により元素濃度分析を行った。3.1節と同様に供試材を作製し、φ0.45 mmの623 K時効材の特性を評価し、透過型電子顕微鏡(TEM: Transmission Electron Microscope)により化合物観察、分析を行った。

4. 実験結果と考察

4.1 鑄造実験結果

1,073 K、φ30 mmで鑄造を行ったAl-0.6Co-0.4Zr合金とAl-0.4Zr合金の化学組成を表2に示す。Fe, Siはアルミニウム中に含まれる不純物元素である。φ30 mm鑄造材の横断面のSEM観察結果を図2に示す⁹⁾。Al-

0.4Zr合金は、板状のAl-Fe化合物を生成しているが、Al-0.6Co-0.4Zr合金は、繊維状のAl-Co-Fe化合物を生成しており、Al-0.4Zr合金よりも広い範囲で化合物が生成していた。また、板状のAl-Fe化合物は存在していなかった。これは、添加したCoがアルミニウムとFeの化合物となって晶出したものと考えられる。いずれのサンプルからもZr化合物は検出されなかった。Zrはアルミニウム合金中に固溶していると考えられる。

1,073 K, $\phi 30$ mm 鋳造材を回転冷間鍛造加工により、 $\phi 9.2$ mmまで加工した後、各温度、各時間時効し、ビッカース硬さ試験を行った結果を図3に示す⁹⁾。各温

表2 アルミニウム合金の化学組成

Table 2 Chemical composition of aluminum alloys

Alloy	Composition (mass%)				
	Co	Zr	Fe	Si	Al
Al-0.6Co-0.4Zr	0.63	0.34	0.13	0.035	Bal.
Al-0.4Zr	<0.001	0.38	0.14	0.038	Bal.

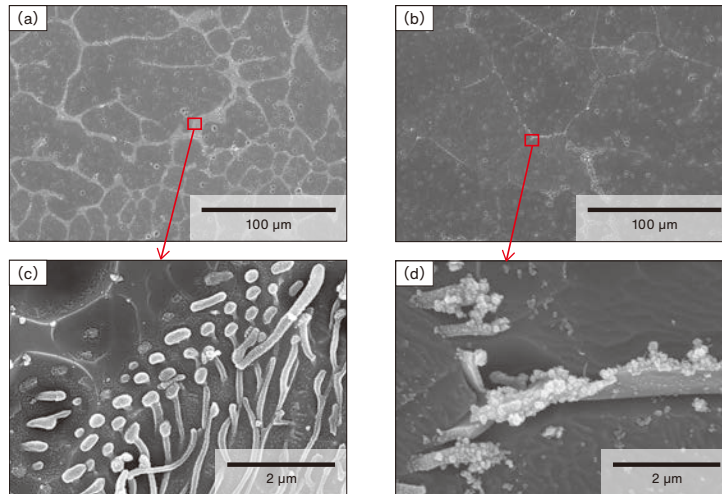


図2 アルミニウム合金鋳造材の横断面 SEM 像 (a) Al-0.6Co-0.4Zr alloy (b) Al-0.4Zr alloy (c) (a) 拡大図 (d) (b) 拡大図

Fig.2 Cross-sectional SEM images of as-cast aluminum alloys (a) Al-0.6Co-0.4Zr, (b) Al-0.4Zr, (c) enlarged view of box in (a), (d) enlarged view of box in (b)

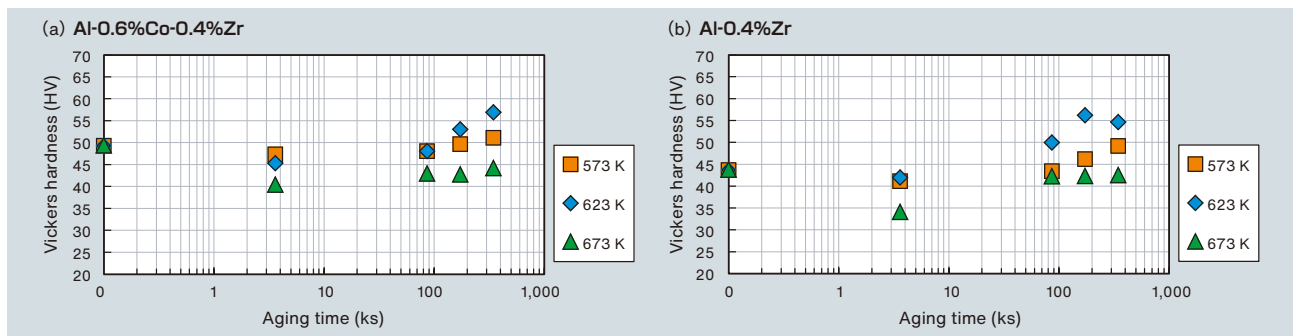


図3 アルミニウム合金鋳造材の横断面ビッカース硬さ ($\phi 9.2$ mm) (a) Al-0.6Co-0.4Zr alloy (b) Al-0.4Zr alloy

Fig.3 Vickers hardness of cross section of Aluminum alloys ($\phi 9.2$ mm) (a) Al-0.6Co-0.4Zr, (b) Al-0.4Zr

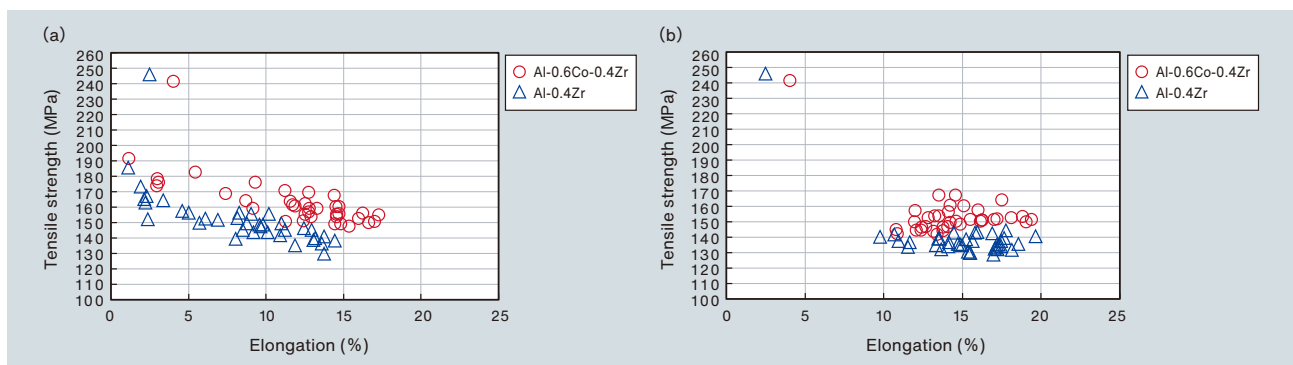


図4 アルミニウム合金 $\phi 0.45$ mm 線材の伸びと引張強さ (a) 時効温度: 573 K (b) 時効温度: 623 K

Fig.4 Tensile strength and elongation of $\phi 0.45$ mm aluminum alloy wire (a) aging temperature: 573 K, (b) aging temperature: 623 K

度において、時効時間の伸長に伴いビッカース硬さの向上が見られたのはAl-Zr化合物による析出強化と考えられる。573 K, 623 Kでは、初期硬さよりも向上しているが、673 Kでは、初期硬さよりも低下していた。これは、アルミニウム合金の軟化とZr化合物の析出粒子が粗大化することで強化機構に寄与しなくなったためと考えられる。

各サンプルをφ0.45 mmまで冷間伸線した後、時効温度573 K, 623 Kで1時間から96時間まで時効した試料の破断時伸びと最大引張強さの関係を図4に示す。どちらの時効温度においても、Al-0.6Co-0.4Zr合金の方がAl-0.4Zr合金よりも引張強さが10~20 MPa程度大きかった。573 Kでは、Al-0.6Co-0.4Zr合金の方が伸びは大きい、623 Kでは、伸びが同等であった。

4.2 急冷製造実験結果

Al-0.6Co-0.4Zr合金を casting 温度1,073 K, casting 径: φ30 mm, φ25 mm, φ20 mm, φ15 mm で casting したときの冷却速度を算出した結果を表3に示す。casting 径が小さくなると、冷却速度は速くなり、casting 材横断面の導電率は低下した。

1,073 K, φ30 mm casting 材からφ25 mm, φ20 mm, φ15 mmと小径化した casting 材から3.1節と同様に供試材を作製し、φ0.45 mmの573 K時効材の引張強さの測定結果を図5に示す⁹⁾。casting 径を細くすること

表3 casting 径による casting 材の各種特性

Table 3 Characteristics of casting material by casting diameter

Casting temperature (K)	1,073			
	30	25	20	15
Casting diameter (mm)	30	25	20	15
Cooling speed (K/s)	8	11	20	23
Conductivity (%IACS)	51.7	50.1	49.9	48.3

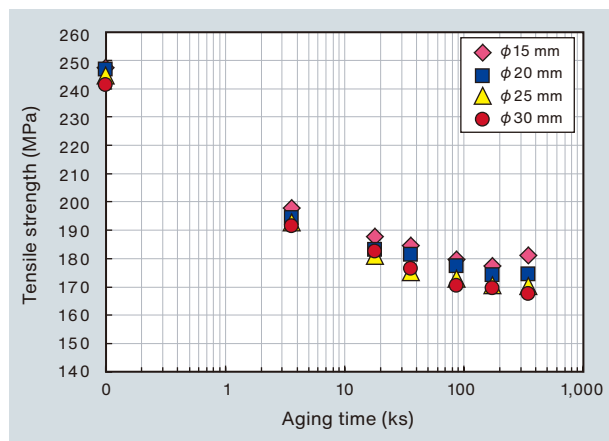


図5 Al-0.6Co-0.4Zr合金φ0.45 mm線材の引張強さ(573 K時効)

Fig.5 Tensile strength of Al-0.6Co-0.4Zr alloy φ 0.45 mm wire by casting diameter (Aging temperature: 573 K)

によって、引張強さは向上する傾向があり、φ20 mm, φ15 mm casting 品の時効時間345.6 ks (96 h) で引張強さが向上した。

これは、 casting 径が細くなることによって冷却速度が速くなり、アルミニウム合金中に固溶するZr濃度が増加し、時効によりAl-Zr化合物が多く析出したためと考えられる。

4.3 高温 casting 実験結果

次にアルミニウム合金中に固溶するZr濃度の影響を調べるため、Al-0.6Co-0.4Zr合金をφ30 mm casting にて casting 温度を変化させて casting を行った。4.2節同様に各 casting 温度で作製したφ0.45 mm線材の573 K時効後の引張強さの結果を図6に示す⁹⁾。 casting 温度が高くなると、引張強さが向上した。 casting 温度1,123 K品は、時効時間345.6 ks (96 h) で引張強さが向上した。これは、 casting 温度が高くなることによって、添加Zrの溶解量、及びアルミニウム合金中へ固溶するZr濃度が増加し、時効析出したAl-Zr化合物が増加したためと考えられる。

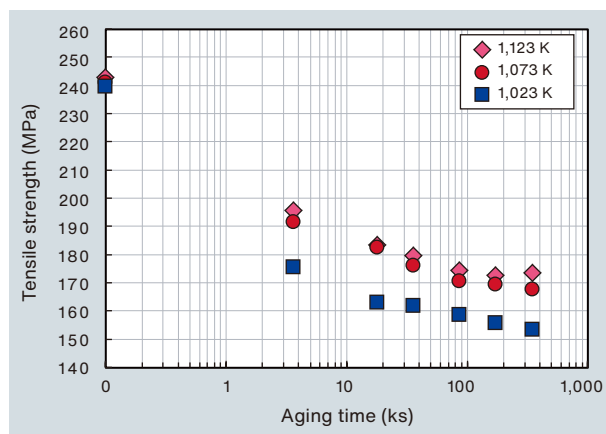


図6 casting 温度における Al-0.6Co-0.4Zr合金φ0.45 mm線材の引張強さ(φ30 mm casting, 573 K時効)

Fig.6 Tensile strength of φ 0.45 mm Al-0.6Co-0.4Zr wire at casting temperature (Casting diameter: 30 mm, Aging temperature: 573 K)

4.4 高温・急冷 casting 実験結果

Al-0.6Co-0.4Zr合金の casting 温度と casting 径における冷却速度を算出した結果を表4に示す。冷却速度は溶湯を注いで最高温度に達した時間の温度を casting 温度として、完全凝固したグラフの傾きに近似することで求めた。 casting 温度が高い(1,073 Kより1,123 K)方、および casting 径が細い(φ30 mmよりφ15 mm)方が冷却速度はより速くなるのが分かる。またこのときの casting 材の導電率は、冷却速度が速い方が導電率はより低下していることが分かる。すなわち、高温・急冷 casting することに

よりアルミニウム合金中にZrが過飽和固溶していると考えられる。

得られた鋳造材横断面外側部分(表面から約1.3 mm内側)のSEM像を図7に示す。鋳造温度が高い方は、デンドライトアーム間隔が小さくなり、また鋳造径が

細かい方は、デンドライトアーム間隔が小さくなっていった。鋳造温度が高く、かつ鋳造径が細いもののデンドライトアーム間隔が最も小さくなっていった。このことから、冷却速度が速いことでデンドライト成長の核が数多く発生し、素早く凝固したと考えられる。

得られたφ15 mm, 1,123 K鋳造材横断面のEPMA元素分布結果を図8に示す。赤やオレンジ色を示した場所は分布濃度が高く、濃い青色を示した場所は分布濃度が低いことを示す。(b) Al mapping, (c) Zr mappingより、Al濃度が高い場所にZrが存在し、(b) Al mapping, (d) Co mappingよりAl濃度が薄い場所に

表4 高温・急冷鋳造材の各種特性

Table 4 Characteristics of material produced by high-temperature casting and rapid cooling

Casting temperature (K)	1,073		1,123	
	30	15	30	15
Casting diameter (mm)	30	15	30	15
Cooling speed (K/s)	8	23	11	45
Conductivity (%IACS)	51.7	48.3	49.6	47.4

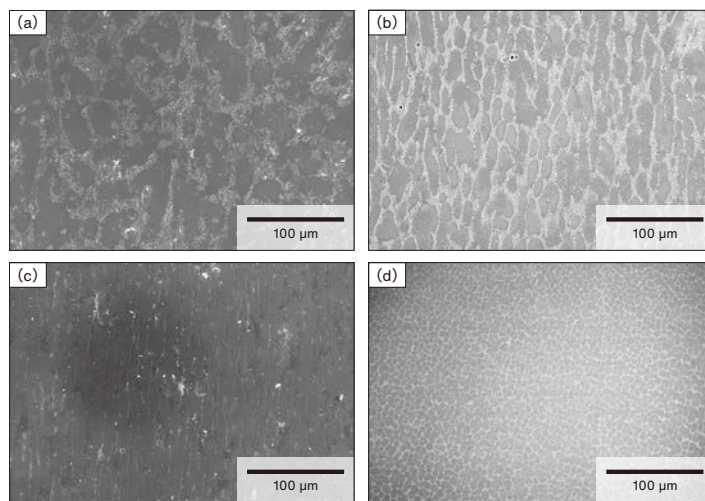


図7 アルミニウム合金鋳造材の横断面 SEM 像 (a) 断面 30 mm 鋳造 (温度) 1,073 K (b) 断面 30 mm 鋳造 (温度) 1,123 K (c) 断面 15 mm 鋳造 (温度) 1,073 K (d) 断面 15 mm 鋳造 (温度) 1,123 K

Fig.7 Cross-sectional SEM images of as-cast aluminum alloys (a) casting diameter: 30 mm, casting temperature: 1,073 K, (b) casting diameter: 30 mm, casting temperature: 1,123 K, (c) casting diameter: 15 mm, casting temperature: 1,073 K, (d) casting diameter: 15 mm, casting temperature: 1,123 K

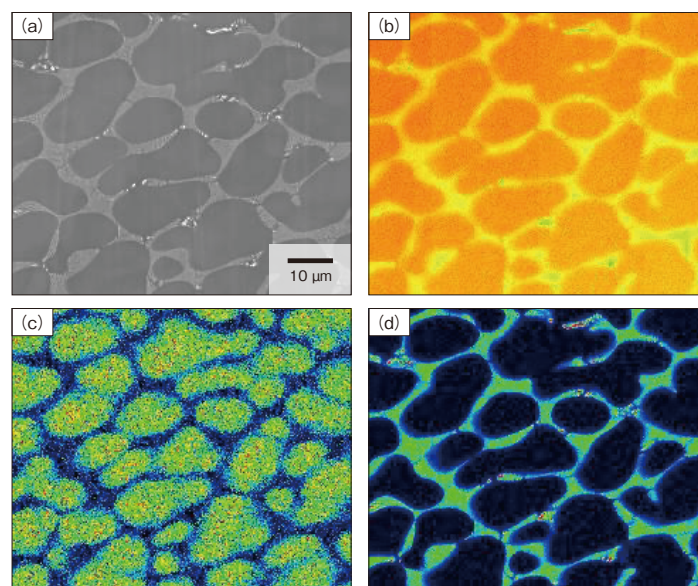


図8 アルミニウム合金鋳造材の横断面 EPMA 元素分布(φ 15 mm, 1,123 K 鋳造) (a) SEM 像(b) Al マッピング(c) Zr マッピング(d) Co マッピング

Fig.8 EPMA element maps of cross section of as-cast aluminum alloy (casting diameter: 15 mm, casting temperature: 1,123 K) (a) SEM image, (b) Al mapping, (c) Zr mapping, and (d) Co mapping

Coが存在しており、初晶アルミニウム内にZr濃度が高い部分が認められ、アルミニウム中にZrが固溶していると考えられる。Co元素はAl-Co-Fe化合物として晶出し初晶アルミニウムに掃き寄せられ、初晶の間に存在していた。

得られた各 casting 材の化学組成を表5に示す。Zr濃度は、φ15 mm, 1,123 K casting 材が最も高く、φ30 mm, 1,073 K casting 材が最も低い結果であり、これは表4の冷却速度との関係と同じ傾向を示している。

φ0.45 mmに冷間伸線加工した線材を623 K時効

表5 Al-0.6Co-0.4Zr合金の casting 条件違いでの化学組成

Table 5 Chemical composition of Al-0.6Co-0.4Zr alloy for different casting conditions

Al-0.6Co-0.4Zr alloy casting conditions	Composition (mass%)				
	Co	Zr	Fe	Si	Al
φ30 mm, 1,073 K	0.63	0.34	0.13	0.035	Bal.
φ15 mm, 1,073 K	0.63	0.40	0.17	0.037	Bal.
φ30 mm, 1,123 K	0.60	0.37	0.16	0.041	Bal.
φ15 mm, 1,123 K	0.64	0.43	0.19	0.039	Bal.

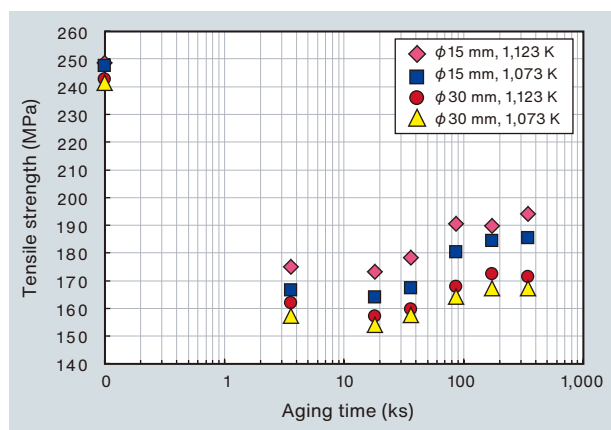


図9 casting 温度、 casting 径における Al-0.6Co-0.4Zr合金φ0.45 mm線材の引張強さ (623 K時効)

Fig.9 Tensile strength of φ 0.45 mm Al-0.6Co-0.4Zr wire for different casting temperatures and diameters (Aging temperature: 623 K)

し、引張強さを測定した結果を図9に示す。 casting 径がφ15 mmの方がφ30 mmよりも引張強さは高く、 casting 温度が1,123 Kの方が1,073 Kよりも引張強さは高いことが分かる。 casting 温度と casting 径を比べた場合、 casting 径が細かい方がより引張強さは高くなっていた。これは、表4の冷却速度の速さ、表5のZr濃度と良く一致している。

φ0.45 mmに冷間伸線加工した線材を623 K時効し、縦断面(伸線方向)のTEM像を図10に示す。化合物が集中している部分とそうでない部分が存在しており、 casting 材の元素分布が冷間伸線加工によって、引き伸ばされ細くなるが元素の存在箇所に大きく変化がないと考えられる。繊維状のAl-Co-Fe化合物が伸線加工によって分断され、ライン状に小さく丸い粒(100~500 nm)で存在していた。Al-Co化合物が存在していない部分には、Al-Zr化合物(50~200 nm)が存在していた。また、これまでにAl-Zr化合物を観察できていなかった結晶粒内を高倍率で観察したところ、10 nm程度の大きさの多くのAl-Zr化合物の存在を確認できた。これは、高温・急冷 casting することでより多くのZrがアルミニウム合金中に固溶し、時効により結晶粒内にAl-Zr化合物が析出することによって、結晶粒が強化されたと考えられる。

2.1節と同様にAl-0.6Co-0.4Zr合金線の耐熱温度を予測した結果を図11に示す。Al-0.6Co-0.4Zr合金線の耐熱温度は533 Kとなり目標値を満足することが予測できた。

開発したアルミニウム合金線の引張強さと耐熱温度、導電率の関係を図12に示す。引張強さは、6000系アルミニウム合金線やA社アルミニウム合金線に劣るが、開発品は当社従来アルミニウム合金線よりも導電率の低下が2%IACSあるものの、高強度かつ耐熱温度を高く

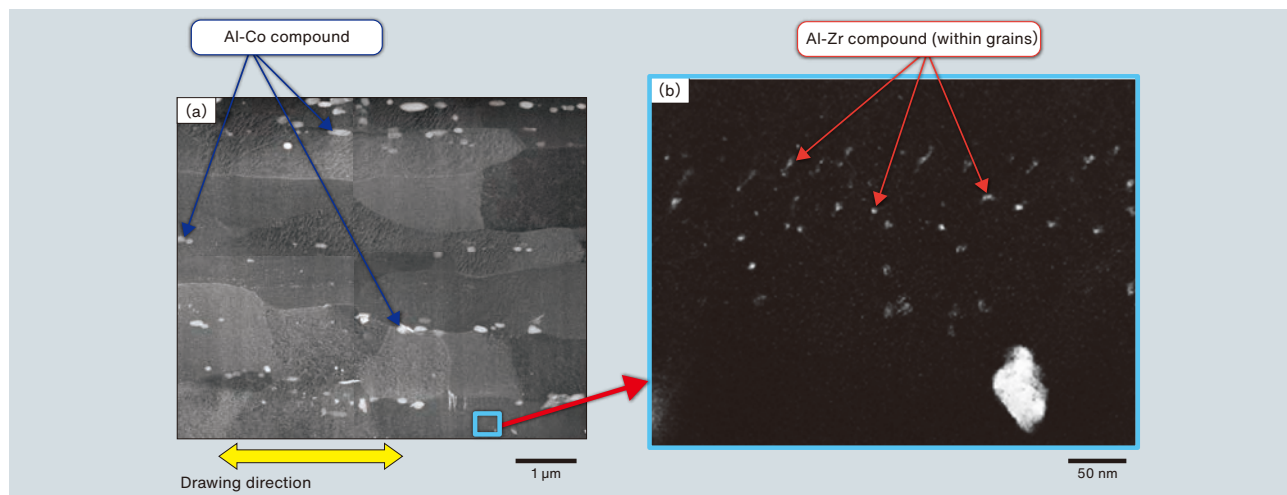


図10 アルミニウム合金伸線時効材の縦断面 TEM 像 (φ0.45 mm, 623 K時効) (a) TEM 像 (b) 拡大図

Fig.10 TEM images of longitudinal section of aluminum alloy following wire drawing and aging (a) TEM image, (b) enlarged view of box in (a)

したことで導体断面積を200mm²にできる見通しを得た。より大電流用途や細径が必要となる箇所への本開発品の適用が期待される。

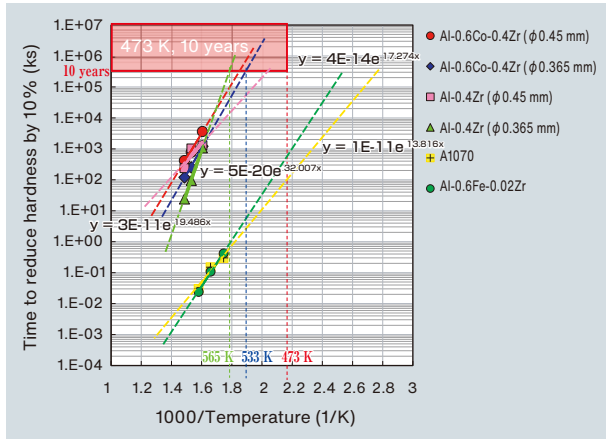


図11 Al-0.6Co-0.4Zr合金線のアレニウスプロットによる耐熱温度予測

Fig.11 Heat-resistant temperature prediction by Arrhenius plot of Al-0.6Co-0.4Zr alloy wire

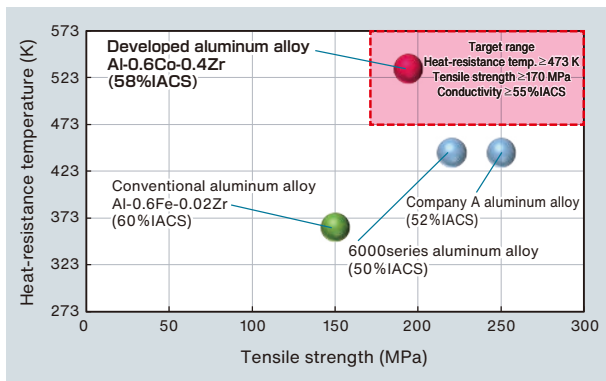


図12 開発アルミニウム合金線の特徴

Fig.12 Properties of developed aluminum alloy wire

5. 結言

ケーブル導体を銅線からアルミニウム合金線に切り替えた際、2サイズアップする導体断面積を1サイズアップに抑えるために、耐熱温度 ≥ 473 K、引張強さ ≥ 170 MPa、伸び $\geq 10\%$ 、導電率 $\geq 55\%$ IACSを満たす高耐熱・高強度アルミニウム合金線の開発を行った。アルミニウム合金組成をAl-0.6Co-0.4Zrとして casting 条件、時効熱処理条件を検討し、ケーブル素線サイズである $\phi 0.45$ mmの機械的特性、耐熱温度を評価し以下の結論を得た。

(1) Al-Zr合金にCoを添加 casting, Al-Co-Fe化合物が生成、伸線加工することで微細分散し、時効することで、伸びが向上した。

(2) Al-Co-Zr合金線の耐熱温度を533 Kと予測した。

(3) casting 条件は casting 温度を高く、 casting 径を細くした高温・急冷 casting とする、すなわち冷却速度を速くすることによって、 casting 組織を微細化し、Zr固溶領域を多くしてZr固溶量を増大させた。これを623 K時効によりAl-Zr化合物を細かく、多く結晶粒内に析出させることで引張強さ194 MPa、伸び12.5%、導電率58% IACSの特性が得られた。これにより、アルミニウム合金ケーブルの導体断面積を200 mm²にできる見通しを得た。

今後は、実機設備での試作により開発品の特性を評価し、製品への適用をめざしていく。

6. 謝辞

本研究を進めるにあたり、ご助言いただいた茨城大学伊藤吾朗名誉教授・特命研究員に深く感謝する。

引用文献

- 1) 金属データブック改訂4版, p.10, p.13.
- 2) 木村: アルミニウム百科事典, 軽金属協会, (1969), p.297.
- 3) 小林, 他: SEIテクニカルレビュー, vol.194(2019-1), p.8-13.
- 4) 古河電工時報, vol.137(2018-2), p.63-65.
- 5) 自動車用材料のアルミ化によるCO₂削減貢献定量化調査報告書, 日本アルミニウム協会, (2021), p.1-4.
- 6) 村上: まてりあ, vol.58, No.10(2019), p.553-556.
- 7) 非鉄金属資源開発技術のしおり, 石油天然ガス・金属鉱物資源機構, (2014), p.2.
- 8) 三宅: 軽金属, 36(1986), p.51-60.
- 9) 鷲見, 他: 軽金属学会第138回春期講演大会概要, (2020), p.259-260.



鷲見 亨
Toru Sumi
株式会社プロテリアル
機能部材事業本部
電線統括部 鋳造・製線技術部
修士(工学)



西 和也
Kazuya Nishi
株式会社日立製作所
エネルギービジネスユニット
風力発電システム本部 風力保全部
博士(工学)



秦 昌平
Shohei Hata
株式会社プロテリアル
機能部材事業本部
電線統括部 鋳造・製線技術部
博士(工学)

熱間加工プロセスCAEにおける 熱間加工割れ予測モジュールの開発

Development of Crack Prediction Module for Hot Working Process CAE

石田 俊樹*
Toshiki Ishida

佐藤 順*
Jun Sato

山口 基*
Motoi Yamaguchi

渡辺 昌征*
Masayuki Watanabe

向瀬 レミ**
Remi Mukouse

*
株式会社プロテリアル
金属材料事業本部
Advanced Metals Division,
Proterial, Ltd.

**
株式会社日立製作所
研究開発グループ
Research & Development Group,
Hitachi, Ltd

当社は、航空機用大型鍛造部品の製造および市場参入のため、航空機用部材事業の強化・拡大を図ってきた。航空機用大型鍛造部品の製造において、熱間加工は重要な製造プロセスである。本研究では、熱間加工で発生しうるリスクのひとつである熱間加工割れについて、CAEによるプロセス設計の段階で事前に発生リスクを予測し、高効率な設計技術の開発を試みた。

まず、小型引張試験から得られる伸びや絞りのデータから延性を評価し、また試験片の破断面を電子顕微鏡で観察することにより、熱間加工割れの形態を評価した。そして、それらの材料的な基礎評価をもとにして、熱間加工プロセス中の熱間加工割れリスクを評価する、当社独自の予測技術を開発した。この予測技術は、延性の温度依存性を考慮した熱間加工割れ発生リスクと、熱間加工割れ発生後の割れ部分付近のマクロな応力状態から、割れの進展リスクを評価する機能の2つを含む。

We are focusing on the aircraft and energy business with the aim of manufacturing large forging parts for aircraft. Hot forging is an important manufacturing process for such large parts. However, during hot working, there is a risk of crack formation. Therefore, we developed a highly efficient computer aided engineering (CAE) based design method to predict the risk of crack formation in advance.

First, we examined the formation of cracks during hot working, by measuring the ductility based on the elongation and area reduction of test pieces in small tensile tests, and observing the fracture surface using scanning electron microscopy. We then developed a module to evaluate the risk of cracking during hot working. This module can evaluate the crack initiation risk based on the temperature dependence of the ductility, and also the crack growth risk associated with the macroscopic stress near cracks after initiation occurs.

■ Key Words : 熱間加工プロセス, CAE, 熱間加工割れ予測

■ R&D Stage : Research

1. 緒言

当社は、航空機用大型鍛造部品の製造および市場に参入するため、2011年に他社との共同出資により日本エアロフォージ株式会社*を設立し、国内で初めてとなる5万トン級の大型鍛造プレスの操業を開始した。また、大径耐熱リング部品の需要拡大に対応するため、840トン大型リングミルを主体とする設備投資を行い、航空機用部材事業の強化・拡大を図ってきた。2021年現在、航空機産業はCOVID-19による混乱のために、旅客需要や機材需要が大幅に減少している状況にある。しかし、市場予測¹⁾によれば、2040年までの世界の航空機旅客需要の年平均成長率は3.6%であると見込まれている。

航空機用ジェットエンジンやエネルギー産業で使用されるガスタービンエンジンの後方部に用いられる製品は、700°C近くの環境下でも耐用できることが要求される²⁾。図1のタービンケースは、当社の航空機向け製品の主力製品の1つであり、エンジン後方部で用いられる部品であるため、高温強度などの機械的特性が重要である。これらの機械的特性を満たすために、タービンケース材では析出強化型のNi基鍛造合金Waspaloyが用いられている。WaspaloyはNi基合金で代表的な718合金とは異なりNbを含まず、Al, Tiの添加により形成される安定な γ' 相による析出強化を利用しており、700°C近くまで高い強度が維持できる³⁾。よって、718合金の部材よりも厳しい環境下では、Waspaloy合金の部材が使用される。また、耐高温腐食性、耐硫化性にも優れた合金である。

タービンケースの製造工程には、鍛造とリング圧延の熱間加工プロセスが含まれる。このような加工プロセス中には、加工中に表面で熱間加工割れが発生し、プロセス設計の見直しが必要となる場合がありうる。本研究では、こういった熱間加工プロセスにおける熱間加

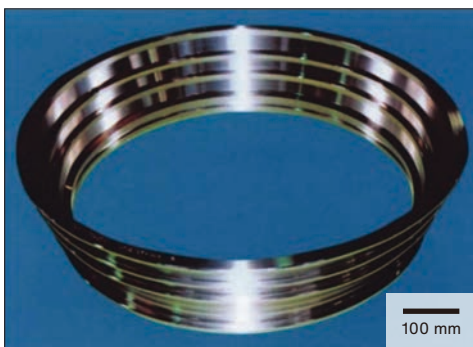


図1 航空機エンジン用のタービンケース

Fig.1 Turbine case for aircraft engine

工割れの抑制を図るために、CAE(Computer Aided Engineering)を用いて、熱間加工割れのリスクの事前予測に取り組んだ。

*当社、神戸製鋼所他4社出資により2011年に設立

CAEを使って熱間加工割れのリスクを可視化するには、リスクを定量的に評価するための基準が必要となる。開発した熱間加工割れ予測技術では、2種類の評価基準を設定した。1つめは、熱間加工割れの発生有無を判定するための評価基準であり、「2.2節」にて概要を説明する。2つめは熱間加工割れが発生した後に、その割れがどの程度、進展するかのリスクを示すための評価基準であり、「2.3節」において概要を説明する。

2. 熱間加工割れリスクの評価方法

2.1 Waspaloyの破壊形態の調査

はじめに、Waspaloyの供試材から、小型試験片を複数個採取した。次に、それらの試験片を、それぞれ異なる試験温度まで加熱して引張試験を行った。試験実施温度は、熱間加工割れの予測対象としている熱間加工プロセスの温度条件を勘案して設定した。引張試験から得られた伸び、絞りの温度依存性を図2に示す。この

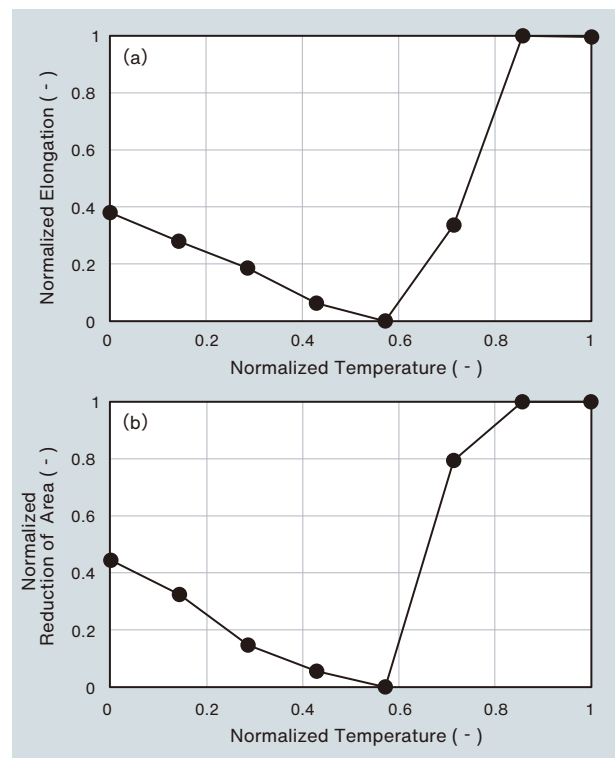


図2 Waspaloyの伸び、絞りの温度依存性 (a) 伸び (b) 絞り

Fig.2 Temperature dependence of elongation and area reduction in Waspaloy (a) normalized elongation, (b) reduction of area

結果から、材料の延性は、特定の温度範囲において著しく低下することが解った。また、延性の低下する温度で引張試験をした後の試験片の破断面の一例を、**図3**に示す。破断面中央部にはディンプルが形成されていることから、本テーマで対象とする熱間加工割れは、延性破壊が主要因であると判断した。

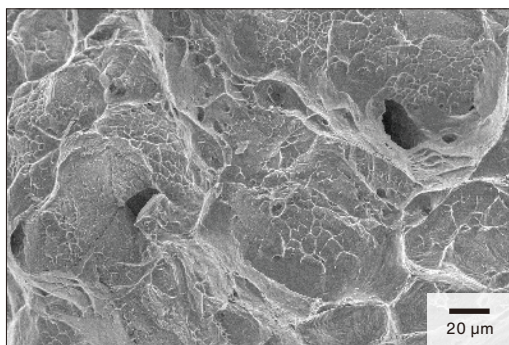


図3 Waspaloy 引張試験後の破断面

Fig.3 Fracture surface after tensile test on Waspaloy

2.2 熱間加工割れの発生有無に関する判定方法

2.2.1 熱間加工割れの発生する臨界ダメージ値の定義

熱間加工割れの発生有無を予測するための評価基準として、臨界ダメージ値を設定した。以後、この臨界ダメージ値を C_0 と表記する。本項では、 C_0 の具体的な定義と導出方法について、概要を説明する。2.1の結果から、本テーマの対象とする熱間加工割れは延性破壊であると判断した。そこで、 C_0 の導出には延性破壊条件式として知られている、以下(1)式のCockcroft and Lathamの延性破壊式を用いた。式中の σ_1 は最大主応力、 $\bar{\sigma}$ は相当応力、 ε は相当ひずみ、 $H(x)$ は $x < 0$ で0、 $x \geq 0$ で1となる階段関数である。

$$C_0 \stackrel{\text{def}}{=} \int_0^t \frac{\sigma_1}{\bar{\sigma}} H(\sigma_1) d\varepsilon \quad (1)$$

C_0 の導出にあたっては、まず先述の引張試験を再現するCAE解析を実施し、引張試験で得られた破断伸びに達するまで、CAE上で試験片を変形させた。そして、CAE解析の最終ステップ、すなわち引張試験での破断時に相当するステップで、試験片中央部におけるCockcroft and Lathamの延性ダメージ値を C_0 とした。なお、2.1の結果から、Waspaloyは延性に関して大きな温度依存性を持つことが事前に明らかであったため、 C_0 は各温度の引張試験の再現CAE解析によって、温度の関数として求めた。得られた C_0 の温度依存性を、**図4**

に示す。**図2**に示した引張試験の伸びと同様、延性が著しく低下する温度範囲において、 C_0 も同様に極小値をとることが確認できる。

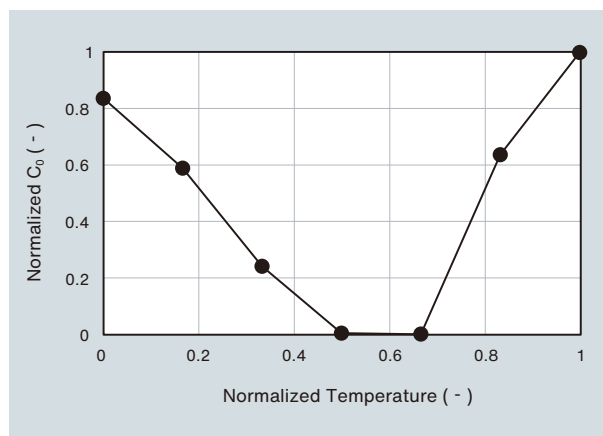


図4 C_0 の温度依存性

Fig.4 Temperature dependence of C_0

なお、本報ではCockcroft and Lathamの延性破壊式を採用したが、本項の判定手法は、その他の延性破壊式である大矢根の式⁴⁾など、加工素材や加工プロセスに応じて、最適なものを選択すればよい。また、加工素材によっては C_0 が複数のプロセス条件に依存する場合もあり得るが、その場合は C_0 を、それらのプロセス条件A, B, C...の関数 $C_0 = C_0(A, B, C...)$ として求めればよい。

2.2.2 C_0 の温度依存性を用いた熱間加工割れの発生判定

2.2.1で述べた C_0 は、温度が一定に制御された引張試験の結果から導出したものである。一方、熱間加工における素材表面の温度は、外気や金型への抜熱、素材内部から発生する加工発熱などによって、時間変化する。よって、温度制御された引張試験の結果をもとにして求められた C_0 を使って、任意の温度履歴を持つ部位の熱間加工割れ発生を予測するには、両者を結びつける何らかの手法が必要となる。そこで本研究では、2.1の引張試験から得られた材料特性を勘案し、任意の温度履歴を持つ部位において、熱間加工割れの発生有無を予測するための手法を検討した。その手法の概要は、以下のとおりである。まず、加工中の2点の時刻 $t - \Delta t$ と時刻 t の間に、素材中の任意の位置において、以下(2)式で定義される $\Delta c(t - \Delta t)$ の微小ダメージが発生すると考える。この $\Delta c(t - \Delta t)$ は、前述の(1)式のCockcroft and Lathamの延性破壊式と同様、最大主応力 σ_1 と相当ひずみ ε 、階段関数 H を分子に、相当応力 $\bar{\sigma}$ を分母に持つ値である。また、

T は温度、 \vec{X}_i は加工素材中の任意の点を表す。

$$\Delta c(\vec{X}_i, t) = \frac{\sigma_1(\vec{X}_i, t)}{\bar{\sigma}(\vec{X}_i, t)} \Delta \varepsilon(\vec{X}_i, t) \times H(\sigma_1(\vec{X}_i, t)) \quad (2)$$

そして、微小時間 Δt の間に、熱間加工割れ発生有無に関わるダメージが、(2)式を C_0 で割った、以下(3)式の $\Delta C(t)$ だけ蓄積すると仮定する。加工開始から時刻 t における $\Delta C(t)$ の時間積分を、以後 C 値と表記する。本予測技術では、(4)式のように C 値がある時刻 t_0 で1以上に達した場合に、熱間加工割れが発生すると判定する。

$$\Delta C(\vec{X}_i, t) = \frac{\Delta c(\vec{X}_i, t)}{C_0(T)} \quad (3)$$

$$C(\vec{X}_i) = \int_0^{t_0} \frac{dc(\vec{X}_i, t)}{C_0(T(t))} = 1 \quad (4)$$

この際、時刻 t_0 で発生する加工割れ発生時の亀裂面は、最大主応力の方向に垂直な面に一致すると仮定する。最大主応力の方向は、コーシーの応力テンソルから計算する。

2.3 加工後の割れ進展リスクに関する評価方法

2.2の方法で熱間加工割れが発生した箇所については、その後の割れ進展リスクを予測する。一般的に、そのような割れ進展リスクを厳密に予測するには、亀裂先端近傍の応力分布を、数～数百 μm オーダーの解像度で計算した上で、破壊力学を利用した解析が必要となる。しかし、一般的なプロセス設計CAEで使われるメッシュサイズは、計算負荷の都合上、最小でも数mm程度にしか設定できない。よって、この程度の応力分布解像度では破壊力学を使って、亀裂先端近傍のミクロな挙動を予測評価することは不可能である。そこで、プロセス設計CAE解析で得られる数mmレベルの解像度の応力分布をもとに、熱間加工割れ発生後の割れ進展リスクを推量することとした。割れ進展リスクの推量基準は、以下のように、力学的に直感的な仮定をもとにした。

仮定①:熱間加工割れ部分に大きな引張応力は作用していても、亀裂面の垂直応力成分が小さければ、割れ進展のリスクは少ない。つまり、割れ進展に直接的に関わる応力は、亀裂面の垂直応力成分である。

仮定②:亀裂面に作用する応力が引張応力である場合、応力値が大きいほど、割れ進展のリスク

が高く、圧縮応力の場合は割れ進展のリスクがない。

仮定③:亀裂面に作用する垂直応力成分が同じである場合は、熱間加工割れ部位が軟らかい方が、割れ進展のリスクが高い。

仮定④:亀裂面の垂直応力が作用する時間が長いほど、割れ進展のリスクは高い。

以上の直感的な仮定をすべて内包する割れ進展リスクを評価値として、以下(5)式を定義した。以後、この(5)式を D 値と表記する。

$$D(\vec{X}_i, t) \stackrel{\text{def}}{=} \int_0^t \frac{\sigma_n(\vec{X}_\tau, \tau)}{\bar{\sigma}(\vec{X}_\tau, \tau)} H(\sigma_n(\vec{X}_\tau, \tau)) d\tau \quad (5)$$

ここで、 t は時刻、 \vec{X}_i は加工素材中の任意の点、 σ_n は亀裂面に作用する垂直応力成分、 $\bar{\sigma}$ は相当応力、 $H(x)$ は $x < 0$ で0、 $x \geq 0$ で1となる階段関数である。

D 値の中に含まれる σ_n を計算する際には、以下(6)式のように、コーシーの応力テンソル $[\sigma]$ と、亀裂面の単位法線ベクトル $\{\vec{n}\}$ の情報が必要である。

$$\sigma^n = \{\vec{n}\}^T [\sigma] \{\vec{n}\} \quad (6)$$

一般的な加工プロセスでは、加工中に素材の変形や回転が発生するため、それに伴い $\{\vec{n}\}$ は時間変化する。よって、 σ_n を計算するには、各時刻における $\{\vec{n}\}$ を計算しなければならない。この変形と回転による $\{\vec{n}\}$ の変化は、有限変形論で定義される変形勾配テンソルを用いて計算することができる。有限変形論によれば、時刻 t における素材内の位置 \vec{X}_t での亀裂面の単位法線ベクトル $\{\vec{n}(\vec{X}_t, t)\}$ と、 $t + \Delta t$ での時刻 t における素材内の位置 $\vec{X}_{t+\Delta t}$ (\vec{X}_t が変形と回転によって変化した位置ベクトル)での亀裂面の単位法線ベクトル $\{\vec{n}(\vec{X}_{t+\Delta t}, t + \Delta t)\}$ は、変形勾配テンソル $[F]$ によって、以下(7)式のように関連付けられる。

$$\{\vec{n} = \vec{X}_{t+\Delta t}, t + \Delta t\} // [F]^{-T} \{\vec{n}(\vec{X}_t, t)\} \quad (7)$$

($[F]^{-T}$ は $[F]$ を転置した後の逆行列)

各タイムステップでの $[F]$ の分布を求めれば、(7)式を使って $\{\vec{n}(t)\}$ の時間変化を計算することが可能となる。各タイムステップの $[F]$ の分布は、節点変位とCAE解析に使用する要素タイプの情報をもとに計算する。

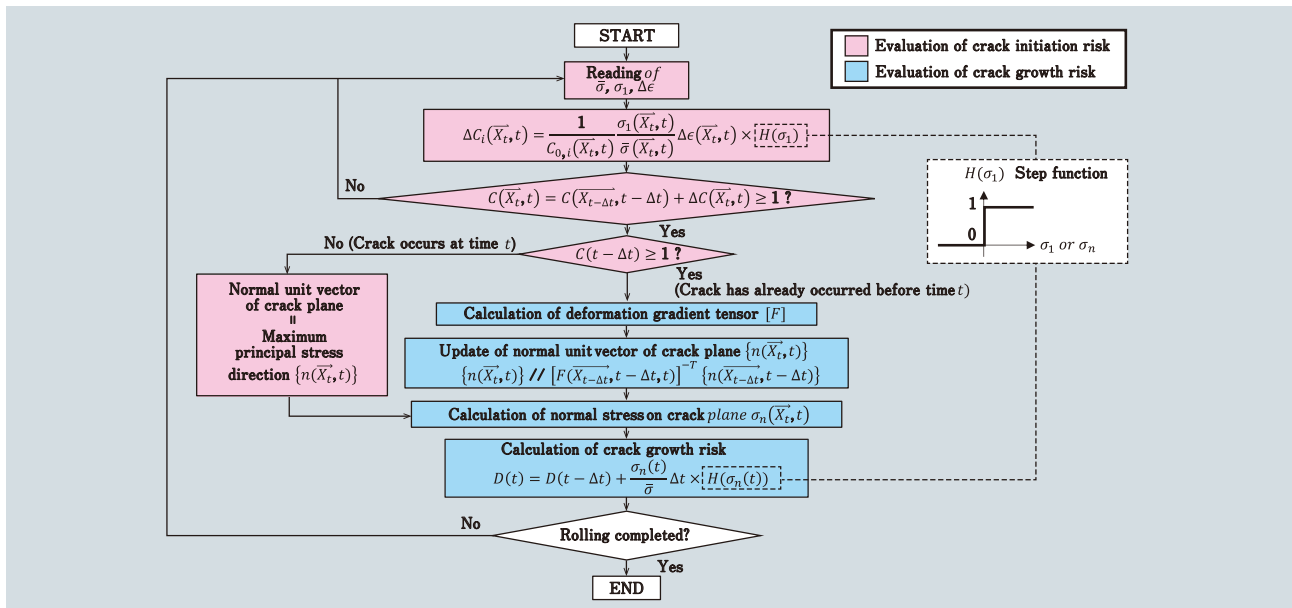


図5 熱間加工割れ予測のフローチャート

Fig.5 Flow chart for crack prediction during hot working

3. リング圧延プロセス試作による予測技術検証

2.2および2.3にて述べた熱間加工割れ予測技術を、市販の塑性加工CAEソフトウェアの拡張機能を用いてモジュール化した。実装した熱間加工割れ予測では、素材中のC値、D値、および熱間加工割れが発生した箇所の亀裂面の法線ベクトルを、CAEのポスト処理上で、分布として確認できるようにした。予測の全体的な流れを、図5に示す。

次に、組み込んだ予測モジュールの精度検証(Validation)を行った。検証にあたり、Waspaloyの矩形リング材を用いたリング圧延⁵⁾を実施した。圧延条件は実製品での製造条件とは異なり、意図的に熱間加工割れが発生する条件下で行い、試作中は温度と荷重履歴の実測データを取得した。図6のように、試作後のリング内周の上端部において、周方向に垂直な亀裂面を持つ、縦方向の熱間加工割れが発生した。

上述のリング圧延を模擬するために、炉から圧延機への搬送時間、圧延条件などのプロセス条件を反映したCAEモデルを作成し、再現解析を行った。一般的なリング形状では、内周側で発生する熱放射(電磁波)の一部が、内周部で反射を繰り返しながら熱交換する。よって、リング形状が外気によって冷却される際には、リング内周面はその他の面よりも抜熱量が少ない傾向にある。そこで、再現解析ではリング素材の熱境界条件に適切な分布を設定し、上記のリング面における抜熱量の差を再現することで、リング内外周部の温度履歴が合致するようにし

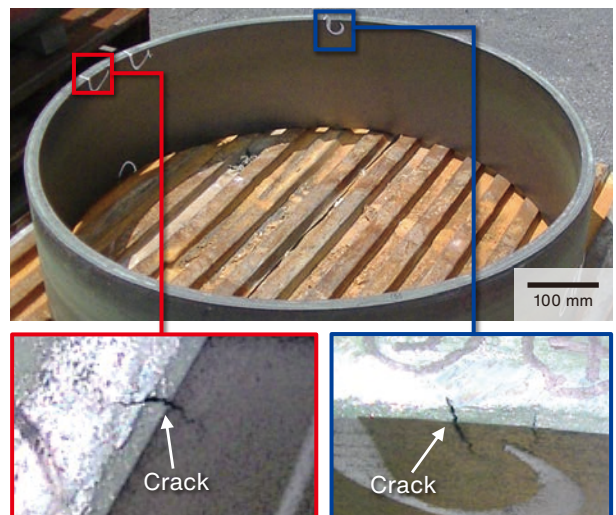


図6 リング圧延後に確認された内周上端部における加工割れ

Fig.6 Cracks observed after hot ring rolling trial on upper end of inner surface

た。また、リング圧延試作での実測荷重と再現CAEでの荷重も、最大荷重において誤差6%の範囲で一致させた。

再現解析後のC値、D値、亀裂面の単位法線ベクトルの分布を、それぞれ図7、図8、図9に示す。図7のC値が素材上端面で1以上となっていることから、熱間加工割れは上端面の内周側で発生することが解る。さらに、図8のD値が高い箇所ほど、割れ進展リスクが高いと推定されることから、素材上端面の内周側で、特に割れ進展リスクが高いことが解る。最後に、図9の亀裂面の単位法線ベクトルが周方向を向いていることから、亀裂面は周方向に垂直、つまり縦方向に発生することが予測され

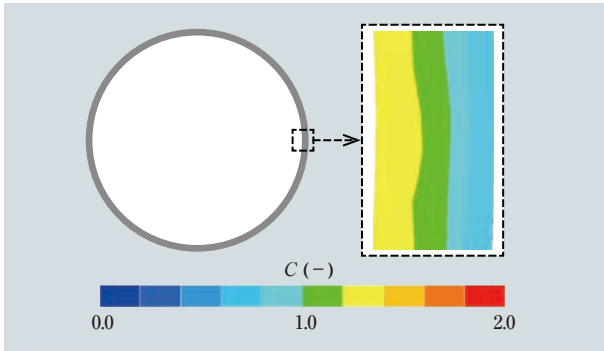


図7 リング圧延解析後のC値分布

Fig.7 C value distribution after hot ring rolling simulation

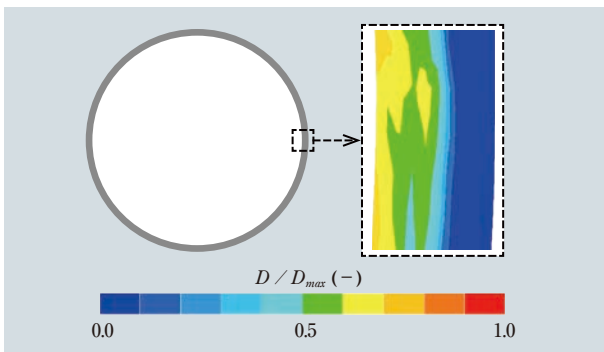


図8 リング圧延解析後のD値分布

Fig.8 D value distribution after hot ring rolling simulation

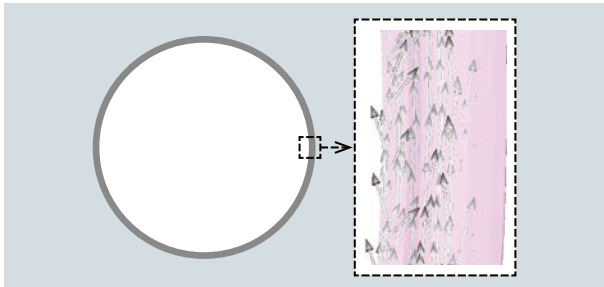


図9 リング圧延解析後の亀裂面の単位法線ベクトル分布

Fig.9 Normal unit vector distribution on crack plane after hot ring rolling simulation

ていることが確認できる。これらの結果は、リング圧延試作での結果と同様の予測結果を示している。以上の精度検証から、本熱間加工割れ予測技術は、一定の妥当性を持つものと考えられる。

4. 結言

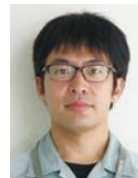
本報では、熱間加工における熱間加工割れを事前予測するために開発した、当社独自の予測技術について紹介した。この予測技術は、材料の引張試験から得られた各種データに基づくものであり、延性の温度依存性を考慮した熱間加工割れ発生リスクと、熱間加工割れ発生後の亀裂付近のマクロな応力状態から、熱間加工割れの進

展リスクを評価する機能の2つを含んでいる。本技術を塑性加工CAEソフトウェアの中にモジュール化し、リング圧延試作を元にした予測技術の精度検証を行った。その結果、CAE解析で予測される熱間加工割れの発生位置と亀裂面の方向は、実試作の結果とよく一致した。

この予測手法は、さまざまな材質や加工プロセスにおいて適用可能な、汎用性の高いものである。今後は、本報とは異なる加工方案においても、水平展開を試みる予定である。

引用文献

- 1) 一般財団法人 日本航空機開発協会, “民間航空機に関する市場予測 2020-2040”, 2021年3月
- 2) 高橋 良二, “航空エンジン -生産技術の進歩-”, 実教出版, 工業教育資料 第294号, p.9-12
- 3) Ernesto Benini, "Process in Turbine Performance", Intechopen, p. 241
- 4) M. Oyane, “Criteria of Ductile Fracture Strain”, Bulletin of JSME, vol 15, p.1507-1513 (1972)
- 5) L. Giorleo et al: Validation of hot ring rolling industrial process 3D simulation, International Journal of Material Forming , vol 6, p.145-152 (2013)



石田 俊樹
Toshiki Ishida
株式会社プロテリアル
金属材料事業本部
冶金研究所



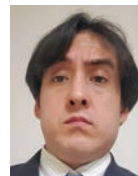
佐藤 順
Jun Sato
株式会社プロテリアル
金属材料事業本部
冶金研究所
博士(工学)



山口 基
Motoi Yamaguchi
株式会社プロテリアル
金属材料事業本部
桶川工場
技術士(金属)



渡辺 昌征
Masayuki Watanabe
株式会社プロテリアル
金属材料事業本部
桶川工場



向瀬 レミ
Remi Mukouse
株式会社日立製作所
研究開発グループ
生産・モノづくりイノベーションセンター

高耐食Ni基合金ADMUSTER® C21Pの 各種特性とその発現機構の調査

Investigation of Mechanical and Corrosion Properties and Corrosion Resistance
Mechanism of Nickel Base Alloy ADMUSTER® C21P

太期 雄三*
Yuzo Daigo

桑原 孝介**
Kosuke Kuwabara

牛 晶**
Jing Niu

菅原 克生*
Katsuo Sugahara

*
株式会社プロテリアル
金属材料事業本部
Advanced Metals Division,
Proterial, Ltd.

**
株式会社プロテリアル
グローバル技術革新センター
Global Research and Innovative
Technology center GRIT,
Proterial, Ltd.

金属積層造形は医療や航空宇宙分野での適用が拡大し、今後は石油化学プラントや半導体製造装置など産業機器への拡大が期待される。当社では、1990年代に開発された当社オリジナル合金である高耐食Ni基合金MAT21®を産業機器分野へ向け製造販売している。積層造形分野への高耐食材の投入と、積層造形によるMAT21の用途拡大や調達性向上のため、本合金を金属積層造形用材料ADMUSTER® C21Pとして適用を進めた。C21P造形体はMAT21鍛造圧延材に対して耐食性は同等で強度が向上することを確認した。詳細な組織観察から、強度の向上が積層造形プロセスに起因する転位密度の増加によることを示した。また、C21P造形体に時効処理を施して微細な金属間化合物を析出させることで、さらに高強度化できることを明らかにした。C21P造形体はすでに産業機器分野において継続して使用いただいております、C21Pのさらなる市場拡大を目指す。

The applications of metal additive manufacturing are expanding in the medical and aerospace fields, and further expansion into the industrial machinery field is expected, including petrochemical plants and semiconductor manufacturing equipment. MAT21®, which is a Ni-based alloy with excellent corrosion resistance, has been supplied to customers for more than 20 years. In order to expand the applications of MAT21 and to reduce the delivery time, the alloy has been developed as ADMUSTER® C21P for additive manufacturing. The strength of products fabricated using additive manufacturing with C21P is higher than that of wrought MAT21. The corrosion resistance of C21P products is comparable to that of wrought MAT21. Microstructural observations revealed that the higher strength of C21P is due to the high dislocation density induced in the additive manufacturing process. The strength can be further increased by introducing fine intermetallic precipitates during an aging heat treatment process. C21P products are already being used for industrial machinery, and we aim to expand the C21P market further.

■ Key Words : 積層造形, 耐食性, 強度
■ Production Code : C21P

■ R&D Stage : Prototype

1. 緒言

積層造形(Additive Manufacturing, AM)は設計やサプライチェーンを一新する製造方法として注目されている^{1) -5)}。1990年代から先行展開した樹脂材料向けの積層造形法に続き、金属材料を対象とする粉末レーザー焼結法(SLS: Selective Laser Sintering), 粉末レーザー溶融法(SLM: Selective Laser Melting), 電子ビーム溶融法(EBM: Electron Beam Melting), 指向性エネルギー堆積法(DED: Direct Energy Deposition)が2000年代になって欧州を中心に装置開発が進められた。金属材料において実用が進みつつある市場は、航空・宇宙分野, 医療分野, 自動車分野が中心であり, 材質としてはチタン合金, ニッケル合金, コバルト合金に加えステンレス鋼およびマルエージング鋼などの鉄基合金の検討が進められている。積層造形における合金開発は各種造形法の適正条件探索や強度評価に力点が置かれ, 耐酸化性や耐食性に関する報告は少ない^{6) -11)}。

前述の先行する市場に続き, 今後不要積層造形の適用が期待される市場として製薬および化学プラント, Oil & Gas, 半導体製造装置などが挙げられる。これらの市場では一般的に厳しい腐食性環境を有する設備が用いられ, 装置材料に高耐食合金が必要とされる。腐食性環境には塩化物イオンに代表されるハロゲン化物イオンを含むことが多く, 特に高濃度の塩化物イオンを含む場合は耐食合金の局部腐食耐性を示す指標であるPRE(Pitting Resistance Equivalent)¹²⁾の高い合金が望まれる。図1にPREとGreen death水溶液(11.5% H₂SO₄ + 1.2%HCl + 1%FeCl₃ + 1%CuCl₂)中の臨界孔食発生温度の関係を示す^{12) -15)}。Fe基とNi基を同一平面上にプロットすると, 高い温度域まで孔食発生温度はPREで非常によく整理されており, PREが高くなるに伴い, 局部腐食耐性が向上することが理解できる。これまでにAMで研究報告がある最も高いPREを示す合金はAlloy 625であり, また産業界ではAlloy 22などのNi-Cr-Mo系合金粉が溶射から流用される形で, 積層造形向けでも使用されるようになってきている。

このような状況の中で, 当社は市販の鍛造・圧延品の中で最も高いPREを持つ合金の一つであるMAT21®を金属積層造形向け材料ADMUSTER®C21Pとして適用し, SLMによる積層造形プロセスの開発と耐食性を含めた特性評価をいち早く進めてきた^{14), 15)}。本報告は, これまでに明らかにしたC21Pの特徴を報告するとともに,

新たに検討を進めたC21P高強度材(C21P時効材)などの知見について示す。

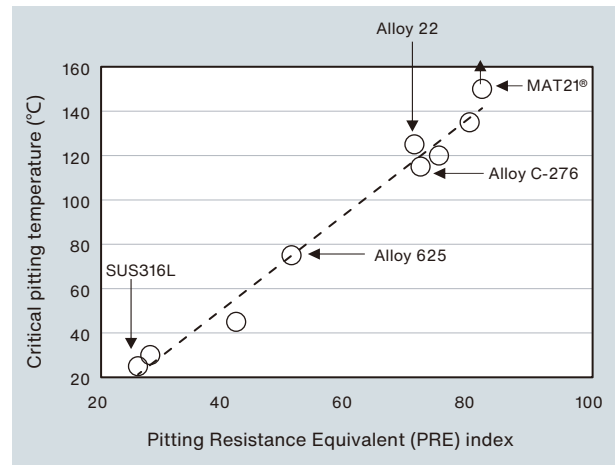


図1 耐食合金の Green Death 液中の臨界孔食発生温度^{12) -15)}

Fig.1 Critical pitting temperature for corrosion resistant Fe and Ni base alloys¹²⁾⁻¹⁵⁾

2. C21P開発の経緯と本開発が提供する価値

MAT21(Ni-19Cr-19Mo-1.8Ta)は,1990年代に鍛造圧延材として開発された当社のオリジナル合金である¹⁶⁾。MAT21は,多様な腐食環境に対応できる優れた耐食性の実現をめざし, Ni-Cr-Mo系合金の耐食材として広く採用されているAlloy 22やAlloy C-276をベンチマークとして開発され, これら合金より優れた耐食性を示すことが知られている。

MAT21の主たる用途は, 公害防止設備や化学プラントのタンク類が想定されたため, それらを構成する板・丸棒・線・ブロックなどの形状で市場に供給されてきた。一方で半導体製造装置部材など複雑な形状が要請される際には, これら素材から機械加工や溶接によって部品を製造してきた。しかし, MAT21は他のNi-Cr-Mo系合金と同様に難削材であることから, 複雑な形状を要求される部品の短納期供給要請には十分に答えられなかった。

このような背景から, MAT21を積層造形用金属粉末ADMUSTER®C21Pとして積層造形に適用する検討を開始した。C21Pを市場に投入することによって, 以下の3点の価値を顧客に提供することができる。

1. 高耐食部品の短納期化が可能
2. 積層造形が可能とする高特性形状の実現
3. 製造プロセス特徴に起因した材料の高特性化

1. は積層造形が得意とする価値の提供である。積層造形は、造形設備と材料、3次元モデルがあればすぐに素材をニアネットシェイプで製作することが可能で短納期化が期待される。C21Pのように既存製法でも製造している材質であれば、例えば試作ステージでは短納期の積層造形で試作部品を製作して特性を評価し、目標とする特性を満たすことが確認できた段階で、改めて既存製法での量産部品化検討も可能である。一方、積層造形可能な新合金であれば、積層造形は少量からでも短納期で部品供給が可能であるためとくに試作用途では有用である。

2. は材料種に依らず積層造形のみが提供できる価値であり、これまで適用できなかった新たな部品設計を適用することが可能となる。3. に関しては積層造形の急冷プロセスによる材料特性の向上がこれまでに報告されている¹⁷⁾。後述するようにC21Pでも同様に材料特性の向上が見られ、顧客の部品特性向上への寄与が期待される。これらの価値提供を可能にするのは、鋳造品や鍛造圧延品、粉末冶金製品で培った品質保証方法や機械加工方法、熱処理等の高機能材料に共通して活用できる基盤技術を有しているからであり、当社本来の強みであると考えている。

3. C21Pの特性評価とその発現機構の検討

3.1 試験方法

試験に使用した金属粉末は、MAT21組成を標準として社内ガスアトマイズ設備で作成し、SLMに適した粒径範囲($\phi 10\sim 53\ \mu\text{m}$)に調整したものを使用した。積層造形にはSLM方式の造形装置であるEOS M290(EOS社)を用いた。造形プラットフォームには250×250×35 mmのベースプレート(S45C製)を設置し、造形体

はこのベースプレート上に造形した。造形体の強度および腐食特性評価に先立ち、欠陥率を指標として適正造形条件を導出し、試験体を造形した。造形体は、そのプロセスに由来した、強度や腐食特性の異方性を示す場合がある。異方性評価も目的とし、引張試験方向と各試験面は図2のように定義した。

強度試験と腐食試験の対象試験片と試験項目を表1に示す。各種の試験片を採取できる素材をプラットフォーム上に造形し、機械加工で試験片を作成した。引張試験片形状は、ASTM E8/E8Mのsmall-size試験片とした。

腐食試験は①各種酸性水溶液中に単純に浸漬する単純腐食試験 ②Green death水溶液中の孔食発生温度試験 ③Green death水溶液中の隙間腐食発生温度試験 ④100%塩素ガスの200°Cでの暴露試験の合計4種類を実施した¹³⁾。本研究では耐食性の積層方向に対する依存性を調査するため、図2に示すXY面、Z面を露出面積の大半とした試験片をワイヤーカットで切り出した。単純浸漬試験の試験片寸法は2×12.5×25 mmとし、表面は研磨紙1000番仕上げとした。腐食試験は、水分蒸発による試験液の濃縮を防ぐための水冷機構を持つ蓋を付けたビーカー中の各水溶液に24時間浸漬

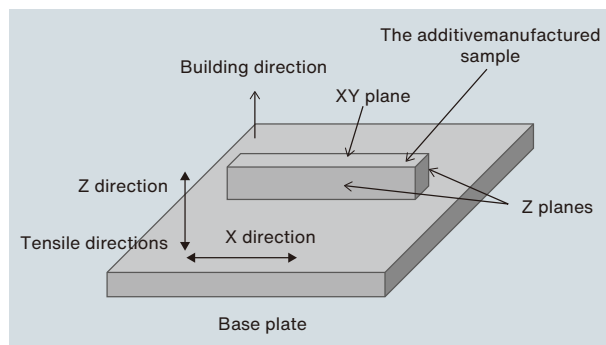


図2 試験方向および各試験面の定義

Fig.2 Definitions of test directions and planes

表1 強度試験および腐食試験の条件一覧

Table 1 Mechanical and corrosion test conditions

Test conditions	Test directions or planes	C21P specimens		
		As built	Solution annealed	HG
Tensile test	Tensile directions	XY, Z	XY, Z	XY
Vickers hardness test		XY, Z	XY, Z	Z
Immersion corrosion test in 1% boiling HCl / 24 h	Tested planes	XY, Z	-	-
Immersion corrosion test in 2% boiling HCl / 24 h		XY, Z	XY	Z
Immersion corrosion test in 5% boiling HCl / 24 h		XY, Z	-	-
Immersion corrosion test in 30% HF at room temp. (25°C) / 24 h		XY, Z	-	-
Immersion corrosion test in 10% boiling H ₂ SO ₄ / 24 h		XY, Z	XY	Z
Pitting corrosion test in boiling Green Death solution / 50 h		XY, Z	-	-
Crevice corrosion in boiling Green Death solution / 50 h		XY, Z	-	-
High-temp. corrosion test in 100% Cl ₂ gas (200°C) / 24 h		XY, Z	XY, Z	-

した。試験前後の重量測定から腐食減量を求め、試験片の表面積と材質の密度を用い、年間当たりの腐食速度 (mm/year) を算出した。

孔食試験とすき間腐食試験の試験片寸法は2×25×25 mmとし、表面は同様に研磨紙1000番仕上げとした。すき間腐食試験片については中心にφ5 mmの穴をあけ、すき間環境を形成するためにフッ素樹脂ワッシャーをTi製ボルトとナットで押し付けた¹⁵⁾。チタンねじと試験片はフッ素樹脂シールテープで絶縁した。両試験とも圧力容器中のフッ素樹脂カップ中の加熱Green death水溶液で50時間保持後に孔食もしくはすき間腐食の有無を実体顕微鏡で確認した。孔食もしくはすき間腐食が発生していなければ、研磨面を再研磨し、5°C試験温度を上げて試験を継続した。

高温ガス腐食試験は、東北大学未来科学技術共同研究センターで共同研究として実施した。試験片は板状試験片をワイヤーカットで切り出し、表面は複合化学研磨を施した。用いた試験装置の概略を図3に示す。試験ガスは100%塩素ガスを0.5 MPaで封入し、温度200°C、試験時間24時間のバッチ試験を実施した。試験後に走査電子顕微鏡(SEM,日本電子,JSM-6700F)により腐食の程度を確認し、X線高電子分光法(XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy,日本電子,JPS-9010MX)を用いてCl腐食生成物の厚みを測定した。

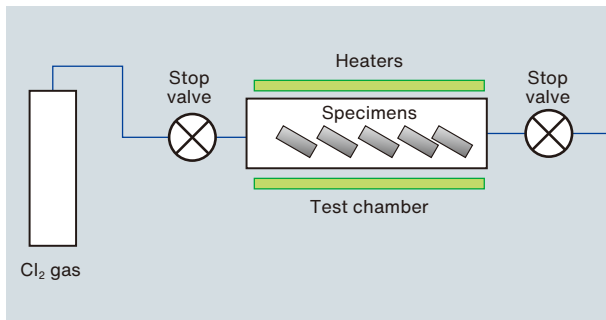


図3 高温ガス腐食試験に用いた試験装置の構成

Fig.3 Schematic of high-temperature gas corrosion test equipment

表2 引張試験とビッカース硬さ試験の結果

Table 2 Results of tensile and hardness tests

Specimen	Direction	0.2% offset yield strength, MPa	Tensile stress, MPa	Strain, %	Vickers hardness, HV10
C21P as built	XY	754	1,023	45.4	323
	Z	623	885	60.1	282
C21P solution annealed	XY	424	905	71.6	209
	Z	416	860	76.3	206
C21P aging treated	XY	952	1,441	20.6	428
	Z	-	-	-	-
Wrought MAT21®	-	381	812	72	180 - 200
Wrought MAT21®HG	-	733	1,241	53	345

3.2 C21P造形体とC21P時効材の強度特性および発現メカニズム調査

表2に各熱処理状態におけるC21P造形体の引張特性とビッカース硬さを示す。比較として鍛造圧延材MAT21の溶体化材および時効処理材の特性も掲載した。時効条件は、比較的低温での長時間保持(約600°C, 30時間以上)であり、鍛圧材ではナノレベルの金属間化合物(A2B型)が析出することが知られている。表2から、MAT21に対して、C21P造形まま材とC21P時効材が高強度化していることが理解される。特にC21P時効材の強度は、MAT21を時効処理し高強度化させたMAT21HGよりも高く、硬さは一般的に普及しているコバルト系耐摩耗肉盛材(BISHILITE®No.6)と同程度の硬さに達した。高耐食性でかつ高強度や耐摩耗性が要求される用途への展開が期待される。一方、C21P造形材も溶体化処理を掛けることで鍛圧材であるMAT21と同等の強度特性に調整できることが分かった。

C21P造形まま材および時効材の強化機構を解明するため、走査型透過電子顕微鏡(STEM: Scanning Transmission Electron Microscope)観察とエネルギー分散型X線分析(EDX: Energy dispersive X-ray spectroscopy)を実施した。図4にC21P造形まま材とC21P時効材のSTEM像とEDXの成分マッピングを示す。一般的に積層造形体はその急冷プロセスに起因し、セル状組織を形成する。本観察からC21Pでもセル状組織が形成されていることが確認される(図4)。またC21P造形まま材およびC21P時効材ではセル界面でのMo偏析が認められる。図5, 6に鍛圧材を含めたSTEM像と電子線回折パターンを示す。回折像から、C21P造形まま材では母相以外のパターンは確認されず、強化機構は析出硬化ではないと推定される。一方で、セル内にはひげ状の転位が多数見られ、転位密度が高いことが明らかとなった。C21P造形体を溶体化すると、転位密度はMAT21と同程度に低減し、偏析およびセル状組織

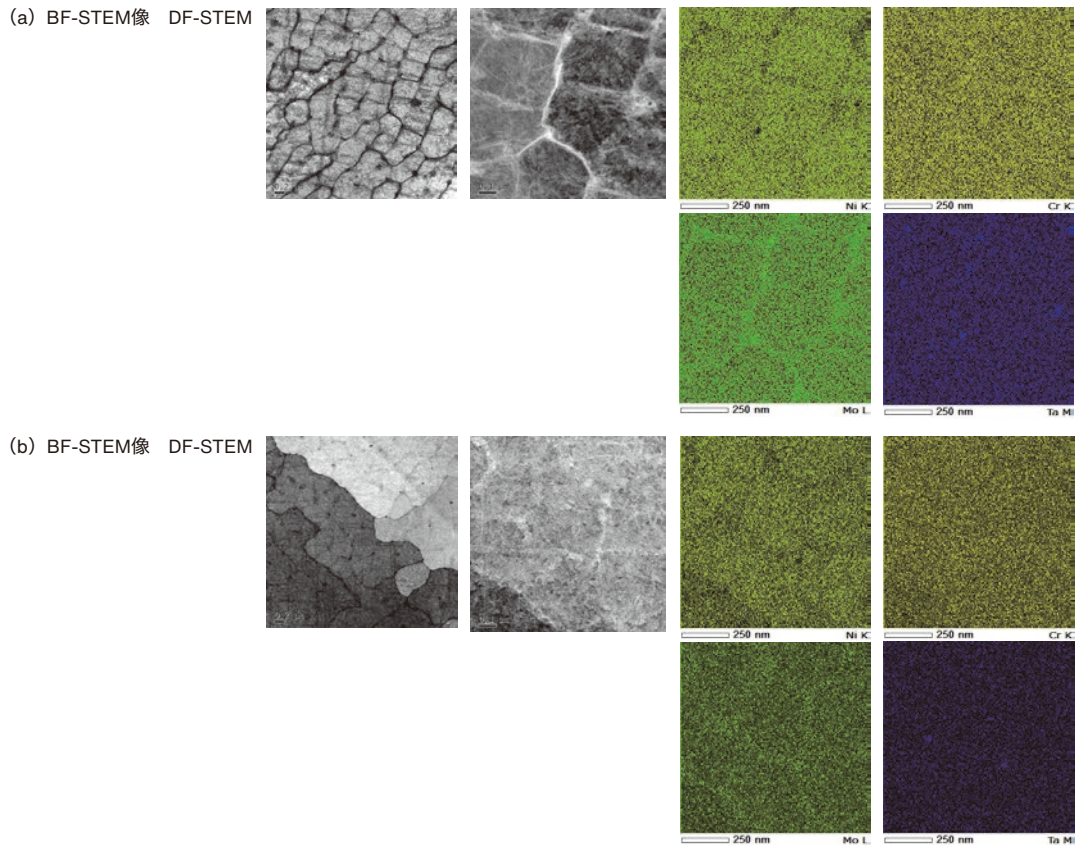


図4 C21P 造形まま材と C21P 時効材の STEM 像および EDX マッピング (a) C21P 造形まま材 (b) C21P 時効材

Fig.4 STEM images and EDX maps of as-fabricated C21P and C21Paging treated samples (a) C21P as-fabricated sample, (b) C21Paging treated

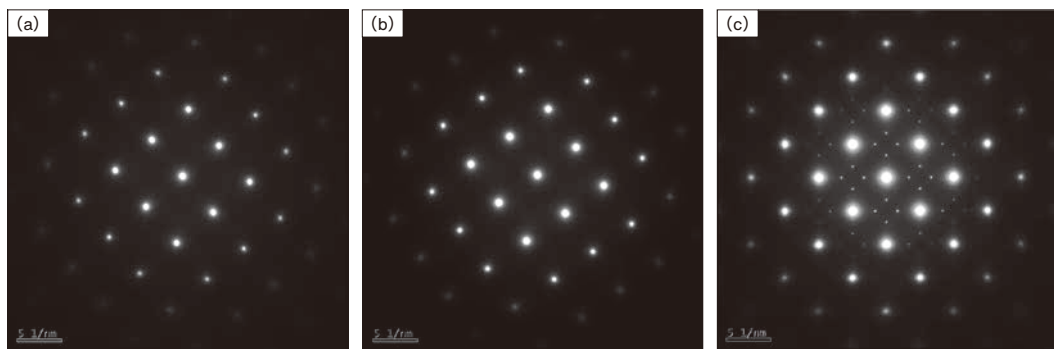


図5 MAT21®, C21P と C21PHG の STEM 評価で得た電子線回折パターン (a) MAT21® (b) C21P 造形まま材 (c) C21P 時効材

Fig.5 Electron diffraction patterns for MAT21®, C21P as-fabricated and C21Paging treated samples obtained during STEM observations (a) MAT21®, (b) C21P as-fabricated, (c) C21Paging treated

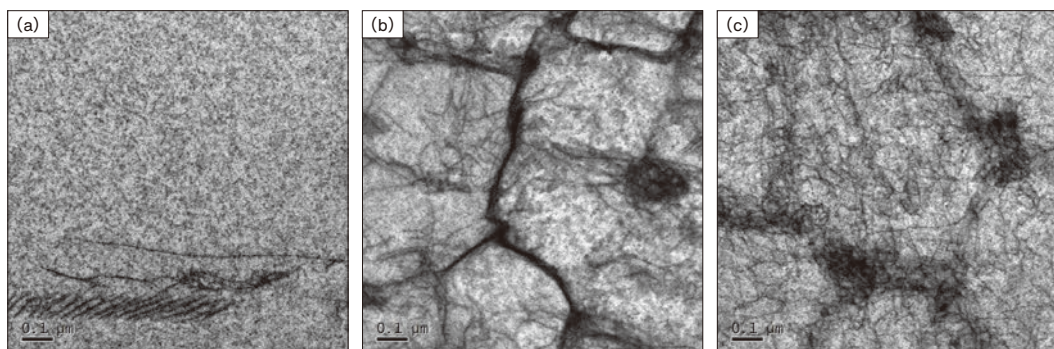


図6 MAT21®, C21P 造形まま材と C21P 時効材の STEM 像 (a) MAT21® (b) C21P 造形まま材 (c) C21P 時効材

Fig.6 STEM images of MAT21®, as-fabricated C21P and C21Paging treated samples (a) MAT21®, (b) C21P as-fabricated, (c) C21Paging treated

が消失した。このことから、C21P造形まま材がMAT21よりも高強度となるのは、高い転位密度によるものと推定される。造形プロセスでセル状組織に多数の転位が生じる理由は現段階では不明であるが、セル状組織の界面のMo成分偏析が、積層造形における繰り返しの急速凝固の過程で生じる転位の移動と結合を阻害することで多くの転位が残存したと推測される。本現象は、積層造形の急冷凝固などのプロセス特徴により発現する強化機構を活用できた一例と考える。

C21P時効材は、C21P造形まま材で観察されたように、高い転位密度を持つ組織に時効処理を適用した状態である。C21P時効材のSTEM像を見ると、転位密度はC21P造形まま材と同程度かやや低い程度であり、MAT21と比較すると転位密度は高い状態にある。格子パターンから、MAT21HGと同様にA2B型析出が確認された。以上より、C21P時効材は、高密度の転位に加えて微細な析出物によって、高強度化していることが確認された。いずれも積層造形プロセスならではの高強度化機構であり、学術的にも実用的にも有用な知見である。

3.3 C21P造形まま材とC21P時効材の耐食性

腐食試験の一例として、図7に沸騰5% HCl腐食試験後の試験片を示す。図中には316L造形体と鍛圧SUS316Lの試験片外観も併せて示した。316Lは造形体と鍛圧材の何れもが著しく腐食を受けたが、MAT21およびC21P造形体は表面がやや白濁する程度の腐食に抑えられた。表3にC21P造形体の酸水溶液中の腐食速度と、Green death水溶液中での臨界孔食発生温度および臨界隙間腐食発生温度を示す^{14), 15)}。比較のため、MAT21およびAlloy 22(代表的な高耐食Ni基合金)の数値を表3に示す。

MAT21とC21P造形体は腐食速度が同程度である

ことが分かる。Green death水溶液中での孔食発生温度および隙間腐食発生温度は鍛圧材よりもC21P造形体の方が5-10°C低い。前述のEDX分析からC21P造形体は軽微ではあるが成分偏析を有しており、局所的に耐食性が低下した領域が存在していると推測する。積層造形における冷却が高速であるため偏析領域は小さく偏析程度も軽微なため、耐食性の大きな低下にはつながらなかったと考えられる。

浸漬試験では、C21Pの耐食性の熱処理状態依存性は確認されなかった。C21P造形まま材とC21P溶体化処理材は成分偏析の有無の差はあるが、差異が軽微であり耐食性に差が生じなかったと推定される。C21P時効材ではMAT21HGと同様に、析出硬化による成分変動が局所的であったために耐食性に影響しなかったと考えられる。

次に、耐食性の異方性について検討する。浸漬試験や臨界温度を比較すると、Z面の方がXY面よりも耐食性に優れているようだが、その差は軽微であった。造形プロセスが方位性を持つために異方性を僅かに生じた可能性はあるが、その影響は小さいと判断される。このように、水溶液中の各種腐食試験においてC21P造形体の耐食性が、Alloy 22よりも優れMAT21同等であることが確認された。

図8に100% Cl₂ガス200°C24時間暴露試験後の試験片表面のSEM像とCl腐食生成物の厚みを示す。本環境は316 Lでは著しい腐食が発生する条件であるがC21P造形体およびMAT21鍛圧品は局所的な腐食を示すに留まった。SEMとXPSによる測定結果から本試験環境においてもC21P造形体については積層方向依存性や、溶体化処理の有無の影響はほぼ観察されず、MAT21と同程度の耐食性であることが改めて確認された。

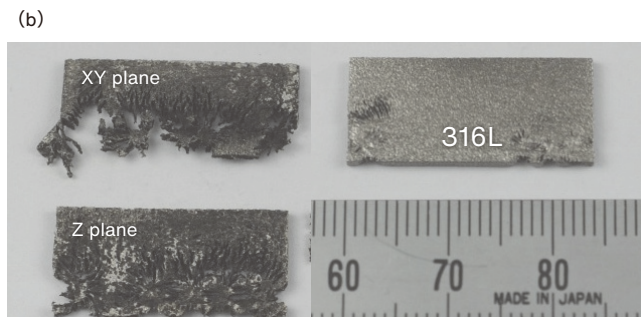
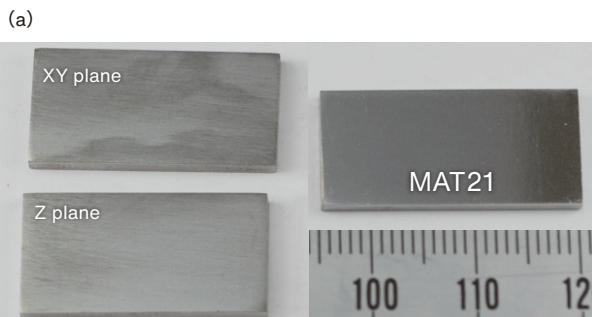


図7 沸騰5% HCl 浸漬腐食試験後の試験片外観 (a) C21P as built と MAT21® (b) 316L as built と SUS316L

Fig.7 Appearance of samples after boiling in 5% HCl solution (a) C21P as-fabricated and MAT21®, (b) 316L as-fabricated and SUS316L

表3 各種酸性溶液中の腐食速度と Green death 水溶液中の臨界孔食発生温度および臨界隙間腐食発生温度^{14), 15)}

Table 3 Corrosion rate in acidic solutions, critical temperature for pitting corrosion and crevice corrosion in Green Death solution^{14), 15)}

Test conditions	Evaluation index	C21P				MAT21®	MAT21®HG	Alloy 22
		As-fabricated		Solution annealed	Aging treated			
		XY	Z	XY	Z			
1% boiling HCl / 24 h	Corrosion rate (mm/year)	0.01	0.01	-	-	0.01	0.01	0.13
2% boiling HCl / 24 h		0.01	0.01	0.01	0.01	0.05	0.21	1.72
5% boiling HCl / 24 h		1.6	1.3	-	-	1.15	-	7.95
30% HF at room temp. (25°C) / 24 h		0.06	0.06	-	-	0.08	-	-
10% boiling H ₂ SO ₄ / 24 h		0.03	0.03	0.03	0.02	0.04	0.05	0.23
Pitting corrosion test (boiling) / 50 h	Critical temperature of pitting or crevice corrosion (°C)	140°C	145°C	-	-	>150°C	-	125°C
Crevice corrosion test (boiling) / 50 h		130°C	140°C	-	-	140°C	-	110°C

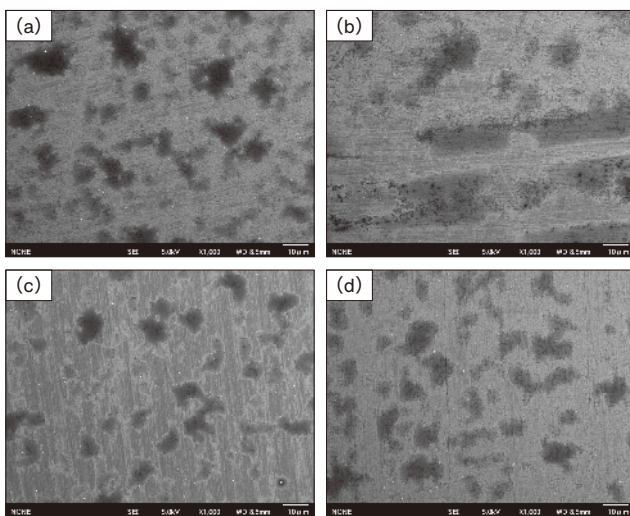


図8 高温ガス腐食試験結果(100% Cl₂ ガス 200°C 24 時間) (a) C21P 造形まま材 (XY 面) (b) C21P 造形まま材 (Z 面) (c) C21P 溶体化処理材 (XY 面) (d) MAT21® (e) Cl 腐食生成物の厚み

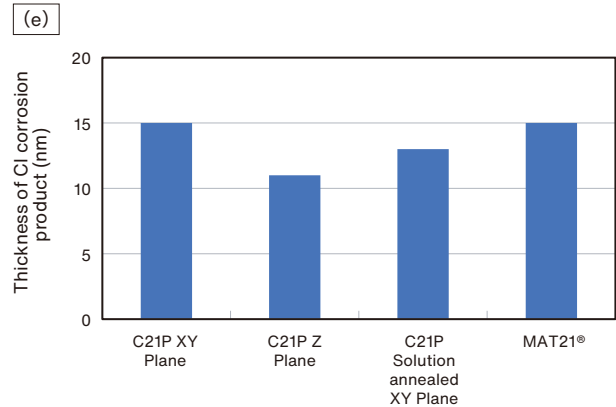


Fig.8 Corrosion test results after exposure to 100% Cl₂ gas at 200°C for 24 h (a) C21P as-fabricated (XY plane), (b) C21P as-fabricated Z plane, (c) C21P Solution annealed (XY plane), (d) MAT21® plate, (e) thickness of Cl corrosion product

4. 結言

高耐食Ni基合金の用途拡大や試作品の調達性向上のため、新たにC21Pとして積層造形化に取り組んだ。本取り組みで作成したC21P積層造形体の強度および耐食性を評価し、鍛造圧延材のMAT21に対し、耐食性を維持しながら高強度化することが確認された。詳細な組織観察から、積層造形プロセスに起因した転位密度上昇により高強度化していることを明らかにした。C21P造形体を時効処理し微細金属間化合物を析出させることによって、さらに高強度化できることを明らかにした。積層造形の短納期や、少量での部品提供の容易さから、化学プロセスやOil&Gas領域、フッ素樹脂を取扱う各種機器での検討を進めている状況である。本研究成果の導入実例として、高い耐食性を要求する使用環境におけるネジとしての採用があげられる¹⁸⁾。素材と

しての高い耐食性と積層プロセスに起因した高強度が理由となり量産部品として採用されている。今後も高特性和調達性の良さをさらに伸ばし、本材質の普及を促進する。

5. 謝辞

本研究の一部は、未来科学技術共同研究センター未来情報産業研究館で共同研究として実施した。ここに感謝の意を表す。

引用文献

- 1) T. Wohler; Wohlers Report 2017.
- 2) L. Yang, et al.; Additive Manufacturing of Metals: The Technology, Materials, Design and Production (2017).
- 3) 平成27年版 情報通信白書:302-303(2017).
- 4) (株)アクトプローブ 進化する金属3Dプリンター市場の近未来展望(2015)
- 5) (株)旭リサーチセンター 金属積層造形技術(3D プリント)の最新動向(2017)
- 6) Kinga A. Unocic, Lindsay M. Kolbus, Ryan R. Dehoff, Sebastien N. Dryepontd, Bruce A. Pint, “High-Temperature Performance of UNS N07718 Processed by Additive Manufacturing”, CORROSION2014, Paper No.4478, (Houston, TX: NACE, 2014)
- 7) Guy Ben Hamu, “Patient-specific orthopedic implants manufactured by Additive Manufacturing – A corrosion study”, CORROSION2017, Paper No.9257, (Houston, TX: NACE, 2017)
- 8) H. S. Klapper, N. Molodtsov, M. Burns, C. Wangenheim, “Critical Factors Affecting the Pitting Corrosion Resistance of Additively Manufactured Nickel Alloy in Chloride Containing Environments”, CORROSION2017, Paper No.9345, (Houston, TX: NACE, 2017)
- 9) Liu Cao, Anup Panindre, “Characterization of Corrosion Behavior on Additively Manufactured Alloys”, CORROSION2017, Paper No.9472, (Houston, TX: NACE, 2017)
- 10) W. Kovacs III, L. Cao, K. Evans, C. Taylor, S.A. Waters, Z. Berg and J. Silva, “Additive Manufacturing for Sour Service, an Experimental Investigation”, CORROSION2017, Paper No.9667, (Houston, TX: NACE, 2017)
- 11) G. Sander, S. Thomas, V. Cruz, M. Jurg, N. Birbilis, X. Gao, M. Brameld, C. R. Hutchinson, “On The Corrosion and Metastable Pitting Characteristics of 316L Stainless Steel Produced by Selective Laser Melting”, Journal of The Electrochemical Society, vol.164 (6), p.C250-C257, 2017.
- 12) Raul B. Rebak, “Pitting Characteristics of Ni Alloys – A Review”, CORROSION2015, Paper No.7450, (Houston, TX: NACE, 2015)
- 13) M. Cabrini, S. Lorenzi, C. Testa, T. Pastore, F. Brevi, S. Biamino, P. Fino, D. Manfredi, G. Marchese, F. Calignano and F. Scenini, “Evaluation of Corrosion Resistance of Alloy 625 Obtained by Laser Powder Bed Fusion”, 166 (11) C3399-C3408, Journal of The Electrochemical Society (2019)
- 14) Yuzo Daigo, Katsuo Sugahara, Syuhei Ogoshi, Kosuke Kuwabara, “Corrosion Behavior of Additively Manufactured Alloy N06210 in Acidic Solutions”, CORROSION2018, Paper No.11087, (Houston, TX: NACE, 2018).
- 15) Yuzo Daigo, Katsuo Sugahara, Kosuke Kuwabara, “Sensitivity of Localized Corrosion of Additively Manufactured Alloy N06210 in Green death solution”, CORROSION2019 Paper No.13249 (Nashville, TN: NACE, 2019),
- 16) Katsuo Sugahara and Yoshio Takizawa, “Development of A New Corrosion Resistant Ni-Cr-Mo-Ta Alloy with Improved Corrosion Resistance to Sulfur Dewpoint Corrosion,” CORROSION/96, paper no.413. (Houston, TX: NACE International, 1996)
- 17) 桑原孝介, 藤枝正, 大坪靖彦, 陳美伝, “新規耐食合金のレーザー粉末積層造形と熱処理法の開発”, 日立金属技報, Vol.35(2019年), p.30
- 18) 大沼篤彦: “金属積層造形を用いた 高耐食材料MAT21ボルト”, 特殊鋼, 69巻, 2号(2020年3月), p.44.



太期 雄三
Yuzo Daigo
株式会社プロテリアル
金属材料事業本部
AM プロダクションベース
博士(工学)



桑原 孝介
Kosuke Kuwabara
株式会社プロテリアル
技術開発本部
グローバル技術革新センター
博士(工学)



牛 晶
Jing Niu
株式会社プロテリアル
技術開発本部
グローバル技術革新センター
博士(工学)



菅原 克生
Katsuo Sugahara
株式会社プロテリアル
金属材料事業本部
桶川工場
博士(工学)

地球温暖化防止が期待できる 高効率アモルファスモーター

Highly Efficient Amorphous Alloy Based Motor to Mitigate Global Warming

木村 守*
Mamoru Kimura

日本の電力消費の約6割を占めると言われているモーターの高効率化は、省エネルギー化に大きく貢献すると考えられ、さまざまな高効率モーターの検討が進められている。そのような中、当社製の鉄基アモルファス金属(Metglas® 2605HB1M)は、鉄損が低い特長がありモーターの高効率化に貢献すると考えられるが、加工技術に課題を有しておりモーターへの採用事例はまだ少ない。そこで、当社は島根大学次世代たたら協創センター(NEXTA)とともに鉄基アモルファス金属のモーターへの適用について研究を進めている。今回、鉄基アモルファス金属をモーターへ適用した際の特長を確認するため、ファンモーターとドローン用モーターにおいて、アモルファスコアと珪素鋼板コアを同様のワイヤ放電加工にて製作、コアの違いによるモーター性能比較を実施した。その結果、鉄基アモルファス金属を採用することで効率が珪素鋼板機に比べて向上し、特に軽負荷では10%以上向上することを確認した。

To achieve a sustainable society, reducing energy consumption is becoming an important issue. Consequently, there is a need to improve the efficiency of motors, which account for about 60% of Japan's power consumption. Our iron-based amorphous alloy strip (Metglas® 2605HB1M) is characterized by low iron loss, and is expected to contribute to improved motor efficiency. However, it is difficult to manufacture due to its thinness and high hardness. As a first research step, we report the results of manufacturing iron-based amorphous cores and silicon steel cores for fan and drone motors, and comparing their performance in actual motors. It was found that the adoption of amorphous cores resulted in a higher efficiency of 10% or more, especially under light load conditions.

*
株式会社プロテリアル
機能部材研究所
島根大学
次世代たたら協創センター
Functional Components
Research Lab., Proterial, Ltd./
Shimane University
Next Generation TATARA
Co-Creation Centre

■ Key Words : 鉄基アモルファス金属, モーター, 鉄損

■ Production Code : 鉄基アモルファス金属, Metglas®, 2605HB1M

■ R&D Stage : Prototype

1. 緒言

2015年9月の国連サミットで「持続可能な開発のための2030アジェンダ」が採択され、そこに記載された2030年までに持続可能でよりよい世界を目指す国際目標であるSDGs(Sustainable Development Goals: 持続可能な開発目標)や、国連気候変動枠組条約第21回締約国会議(COP21)などにより、持続可能な社会を作るため省エネルギーの要求が高まっている。例えば、日本において2018年度のCO₂排出量10.6億トンの約半分に当たる約4.5億トンは電力によって排出している。この電力消費のおよそ6割を占める¹⁾、²⁾モーターの高効率化は、省エネルギー化に大きく貢献すると考えられ、高効率モーターの検討が進められている³⁾、⁴⁾。

そのような中、モーターの高効率化に向けて鉄心材料に着目し、鉄基アモルファス金属や高Bsナノ結晶材を利用したモーターの検討がなされている⁵⁾ - ¹⁰⁾。鉄基アモルファス金属は、変圧器用途では多く採用されているが、モーター用途での量産化事例¹¹⁾はまだ少ない現状にある。これは、鉄基アモルファス金属は、熔融合金を約100万°C/秒で急冷固化した図1に示すような厚さ25 μmの薄帯で製造されるため、硬くて薄い特徴を有する。そのため従来材の珪素鋼板でモーターを作る際に用いられる、打抜き加工が困難という課題がありモーターの大規模な量産には至っていない。

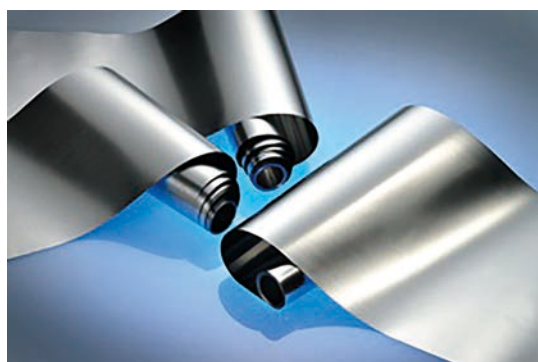


図1 鉄基アモルファス合金薄帯(公称板厚: 25 μm, 標準幅: 142 mm, 170 mm および 213 mm)

Fig.1 Fe-based amorphous alloy strips (nominal thickness: 25 μm, standard widths: 142 mm, 170 mm, 213 mm)

このような課題を解決するために、当社と島根大学次世代たたら協創センター(NEXTA)を中心とする研究グループでは、鉄基アモルファス金属の難加工性の課題を解決し、アモルファスモーターコアの量産化への検討を進めている¹²⁾。今回、アモルファスモーター検討の第一段階として、打抜き加工のベースとなる直径50 mmのファンモーターとドローン用モーターを設計し、アモ

ルファスコアと珪素鋼板のコアを同様のワイヤ放電加工にて製作し、コアの違いによるモーター性能比較を実施した結果を報告する。

2. ファン用アモルファスモーター

2.1 ファンモーター設計例

今回検討したモーター仕様を図2および表1に示す。ステータコアを鉄基アモルファス金属(当社製 Metglas® 2605HB1M, 以下アモルファス)と珪素鋼板(日本製鉄株式会社ハイライトコア® 35H300, 以下珪素鋼板)にて検討した。なお、ロータコアは永久磁石の直流磁場の領域となるため、共通の35H300とし、永久磁石はネオジウム・鉄・ボロン系焼結磁石(当社製 NEOMAX® NMX-43SH)を採用した。

磁界解析には、ムラタソフトウェア株式会社の汎用有限要素法解析ソフトFemtet®を利用した。本検討の解析条件を表2に示す。電流は3.2 Aとなるように調整し、巻線仕様も同一のため銅損は一定とした。解析における鉄損は、材料の鉄損値(W/m³)をベースに(1)式に示すシュタインメッツの式であらわされる、ヒステリシス損係数K_hと渦電流損係数K_eを入力する。今回の材料データ入力値は、珪素鋼板はFemtet内の値を使用し、アモルファスは素材の実測データをもとに(K_h:27.0477, K_e:0.023456)とした。

$$W = K_h \cdot B^{1.6} \cdot f + K_e \cdot B \cdot f^2 \quad (1)$$

表2に損失解析結果を、表3にトルク解析結果を示す。表2に示すように、ステーターの鉄損は1,000 min⁻¹では、アモルファス機が珪素鋼板機の約1/3, 10,000 min⁻¹では、約1/7となる。銅損を含めた全損失は、1,000 min⁻¹では、アモルファス機と珪素鋼板機はほとんど変わらないが、10,000 min⁻¹では、約1/3となる。これらより、鉄基アモルファス金属の特長である高周波での鉄損低減が見込めることがわかる。

表3のトルクを見ると電流値を増加するにつれて、アモルファス機と珪素鋼板機の差が増え、3.2 Aでは珪素鋼板機に対してアモルファス機のトルクが約95%となることがわかる。図3にアモルファス機と珪素鋼板機の3.2 A時の磁界解析結果を示す。図3より、ティース部の磁束密度が約1.5 T程度となっており、アモルファス機の飽和磁束密度1.53 Tに到達していると考えられ、この磁気飽和の影響でトルクが低下していると考えられる。

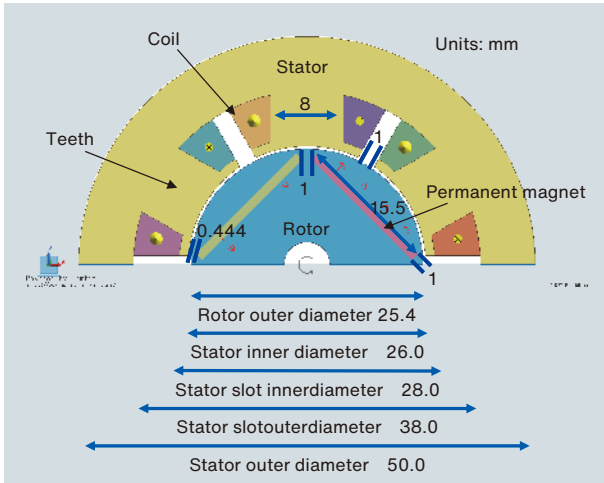


図1 モーター 1/2 断面図

Fig.1 Cross-section of half motor

表1 モーター仕様

Table 1 Motor specifications

Item	Value
Stator Outer Diameter	50 mm
Rotor Outer Diameter	25.4 mm
Gap	0.3 mm
Length	50 mm
Rated Power	30 W (at 1,000 min ⁻¹) 300 W (at 10,000 min ⁻¹)
Voltage	Max. 200 V
Current	Max. 3 A
Application	Drone, Fan, Pump

表2 損失解析結果

Table 2 Simulation results (loss)

Speed (min ⁻¹)	Material	Copper Loss (W)	Stator Iron Loss (W)	Rotor Iron Loss (W)	Total Loss (W)
1,000	Amorphous	3.06	0.14	0.01	3.22
	Si steel	3.06	0.50	0.02	3.58
10,000	Amorphous	3.06	1.75	0.29	5.11
	Si steel	3.06	12.22	0.32	15.60

表3 トルク解析結果

Table 3 Simulation results (torque)

Material	Current		
	0.8 A	1.6 A	3.2 A
Amorphous	0.214 Nm	0.439 Nm	0.868 Nm
Si steel	0.219 Nm	0.448 Nm	0.914 Nm

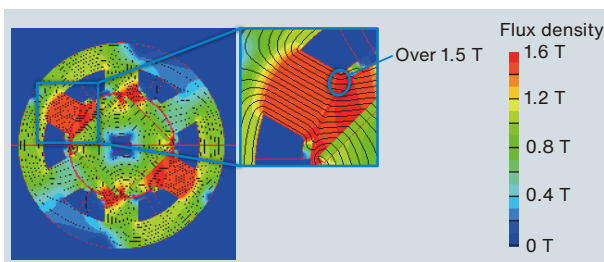


図3 磁界解析結果 (磁束密度)

Fig.3 Simulation results (flux density)

2.2 実測結果

図4に作成したモーターの外観図を示す。同図(a)(b)のように外観は同一となっている。図5に無負荷試験と、負荷試験の構成を示す。無負荷試験は、図5(a)に示すように、試験対象であるΦ50 mmモーターの端子に電圧計を接続し、駆動モーターで回転させることで試験する。この時、駆動モーターとΦ50 mmモーターの間に、トルクメーターを設置することで、トルクと回転速度を計測する。このトルクと回転速度がΦ50 mmモーターの機械損と鉄損を合わせた無負荷損失となる。また、Φ50 mmモーターの端子は電圧計のみに接続し、無負荷誘導起電力を測定した。今回、トルクメーターの最高回転速度が6,000 min⁻¹のため、試験は6,000 min⁻¹までとした。

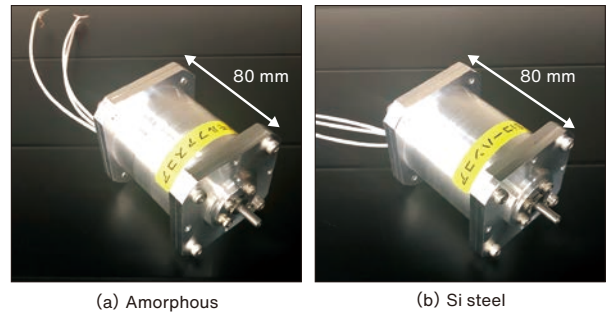


図4 試作モーター外観 (a) アモルファス機 (b) 珪素鋼板機

Fig.4 Photographs of (a) prototype amorphous motor, (b) Si steel motor

負荷試験は、図5(b)に示すように試験対象であるΦ50 mmモーターを、ヒステリシスブレーキに直結し、汎用インバータにて駆動した。汎用インバータで周波数指令を出し速度制御し、ダイナモメーターでトルクを加えることで、負荷試験を実施した。汎用インバータとΦ50 mmモーターの間にはパワーメーターを設置し、モーターの入力電圧、電流を計測することで入力電力を把握し、ダイナモメーターでトルクと回転速度を計測することで出力を計測して効率を算出した。今回、試験装置の許容回転数とトルクが6,000 min⁻¹、0.4 Nmのため、その範囲内での試験を実施した。

図6に無負荷損失試験結果を示す。前項で説明したように、無負荷損失には機械損と無負荷鉄損が含まれる。今回回転子が同一であり、ステーター形状が同一であることから、機械損はアモルファス機と珪素鋼板機で変わらないと考えられる。同図より、アモルファス機と珪素鋼板機の無負荷損失を比べると、アモルファス機は珪素鋼板機の約1/6となっていることがわかる。これは前章において、磁界解析にて検討した際、鉄損が約1/7と

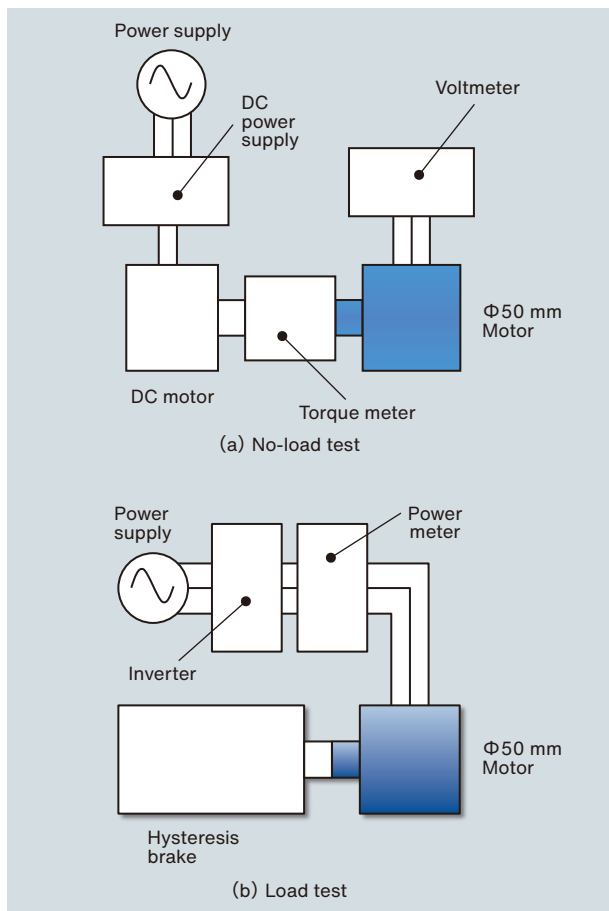


図5 試験構成 (a) 無負荷試験 (b) 負荷試験

Fig.5 Test system (a) No-load test, (b) Load test

なっていたため、機械損を含めるとほぼ計算結果通りと考える。

図7に、 $6,000 \text{ min}^{-1}$ の、アモルファス機と珪素鋼板機のトルクに対する効率を比較した。アモルファス機の効率が珪素鋼板機を上回っていることがわかる。特に、 0.15 Nm 以下において10ポイント以上アモルファス機の効率が低い。これは、低負荷側ではほぼ鉄損が支配的であるため、コアの鉄損の影響が表れているためと考える。また、トルクを増加すると、アモルファス機と珪素鋼板機の差が減少している。以下損失分離について検討する。

図8に、 $6,000 \text{ min}^{-1}$ の、アモルファス機と珪素鋼板機のトルクに対する銅損を比較した。トルクが増加するにつれて銅損が増加するが、アモルファス機と珪素鋼板機の差はほとんどないことがわかる。

図9に、 $6,000 \text{ min}^{-1}$ において全損失から銅損を差し引いた結果を示す。この損失は、機械損と鉄損、その他分類できない損失が含まれている。各回転速度のアモルファス機の損失が珪素鋼板機を下回っており、コアの鉄損の影響が表れ図7に示した効率の差になっていると考える。トルクを 0.4 Nm まで増加すると、アモルファス

機と珪素鋼板機の損失差が減少しており、これは電流増による銅損が増加し、鉄損低減効果が低下していくためである。

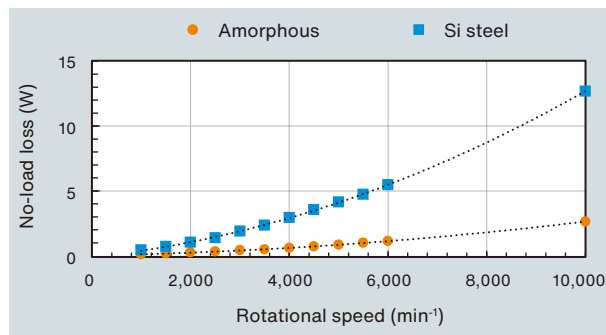


図6 無負荷損失結果

Fig.6 Dependence of no-load loss on rotational speed

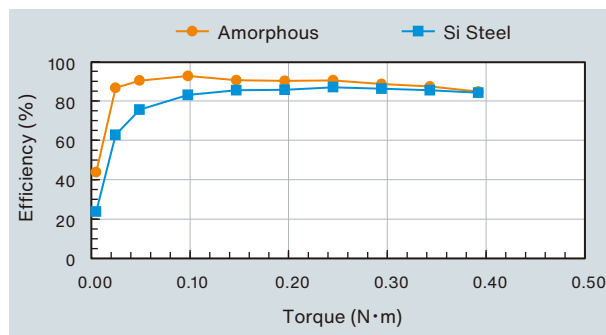


図7 トルク-効率特性 ($6,000 \text{ min}^{-1}$ 時)

Fig.7 Torque-efficiency characteristics at $6,000 \text{ min}^{-1}$

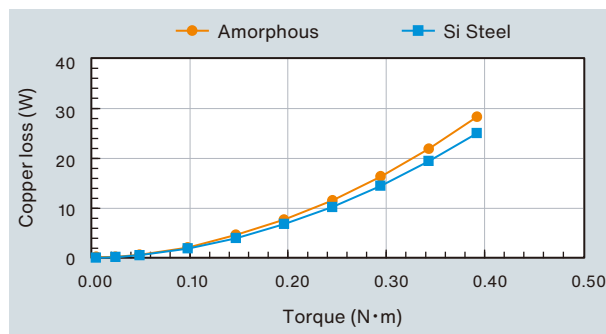


図8 銅損特性 ($6,000 \text{ min}^{-1}$ 時)

Fig.8 Copper loss characteristics at $6,000 \text{ min}^{-1}$

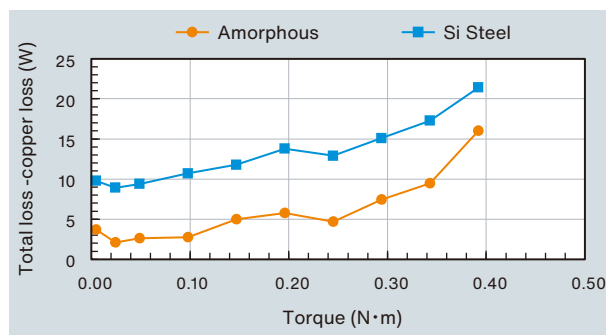


図9 全損失から銅損を除いた損失 ($6,000 \text{ min}^{-1}$ 時)

Fig.9 Total loss minus copper loss characteristics at $6,000 \text{ min}^{-1}$

3. ドローン用アモルファスモーター

3.1 ドローン用モーター設計例

市販のドローン用モーターに体格を合わせた28極のモーターを、アモルファスと珪素鋼板でステーターを作成した。表4に基本仕様、表5に寸法諸元を、図10に28極機の1/2断面図と寸法諸元の凡例を示す。28極化することで、 $6,000 \text{ min}^{-1}$ 時に1.4 kHzの駆動周波数となり、鉄基アモルファス金属の高周波鉄損が低い特長を活

表4 ドローン用モーター基本仕様

Table 4 General specifications of drone motor

Item	Value
Rated Power	1,300 W
Voltage	12.6-33.6 V
Current	Max 44 A

表5 ドローン用モーター寸法諸元

Table 5 Detailed specification of drone motor

Item	Si steel	Amorphous
Core material	35H300	HB1M
Poles	28	28
Slots	24	24
Rotor outer diameter	60.7 mm	60.7 mm
Rotor inner diameter	56.2 mm	56.2 mm
Stator outer diameter	55.6 mm	55.6 mm
Stator inner diameter	20 mm	20 mm
Gap	0.3 mm	0.3 mm
Teeth width ①	3.1 mm	3.1 mm
Teeth width ②	2.2 mm	2.2 mm
Magnet size	5.8 × 1.25 × 12.0 Arc type R28.1 mm	5.8 × 1.25 × 12.0 Arc type R28.1 mm
Turns	5 Turns/Teeth	5 Turns/Teeth
Core length	12 mm	12 mm

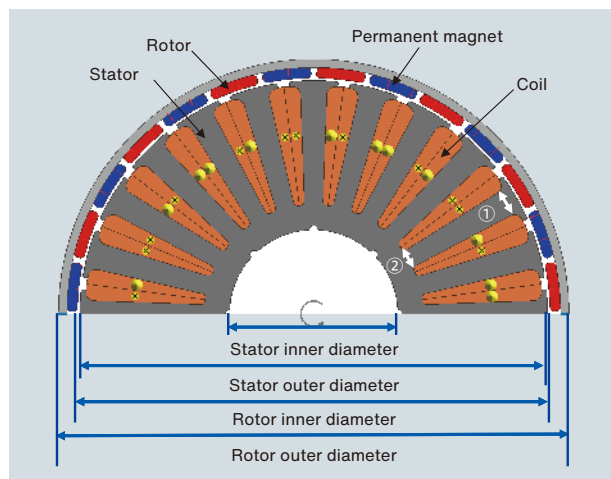


図10 ドローン用モーター 1/2 断面図

Fig.10 Cross-section of half drone motor

かすことが期待できる。図11に試作モーターの外観を示す。ファンモーターと同様に、外観は珪素鋼板機とアモルファス機で同一である。



図11 ドローン用モーター試作機外観 (モーター外径 60.7 mm)

Fig.11 Photograph of drone motor (motor outer diameter: 60.7 mm)

3.2 実測結果

実測は、2章で説明した試験装置にて実施した。図12に無負荷試験結果を示す。無負荷損失には機械損と無負荷鉄損が含まれる。回転子が同一であり、ステータ形状が同一であることから、機械損はどの機種でも変わらないと考える。同図より、アモルファス機と珪素鋼板機の無負荷損失を比べると、アモルファス機は珪素鋼板機の約1/4となっていることがわかる。

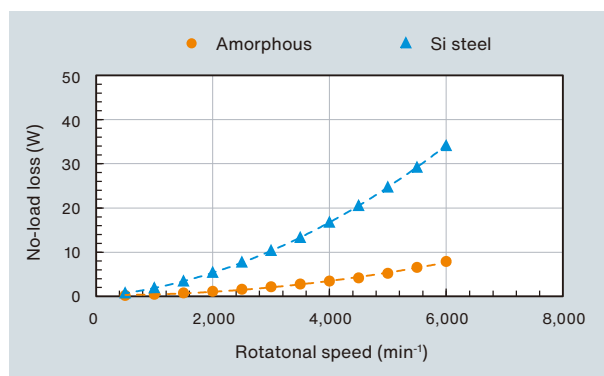


図12 無負荷損失結果

Fig.12 Dependence of no-load loss on rotational speed

図13に、 $6,000 \text{ min}^{-1}$ の、アモルファス機と珪素鋼板機のトルクに対する効率を比較した。全領域にてアモルファス機の効率が珪素鋼板機を上回っていることがわかる。特に、0.1 Nm以下においてアモルファス機の方が、20ポイント以上、最大37.8ポイント効率が低い。軽負荷高周波領域では鉄損の全損失に占める割合が高く、コアの差が大きく表れたと考える。

2章ファンモーターの結果と合わせて高周波ではアモルファス機を採用することで高効率化が図れることを示した。また、鉄損より銅損が大きい動作点ではアモルファス機と珪素鋼板機の効率差が減少するため、アモルファス機を活用するには適切な運転領域を選択する必要がある。ドローン用モーターのような可変速モーターにおいては一定の負荷で動作しているわけではなく、ホバリングのような軽負荷領域の動作が多い使い方では、アモルファス機によりトータルの運転時間を延ばす効果が見込まれる。

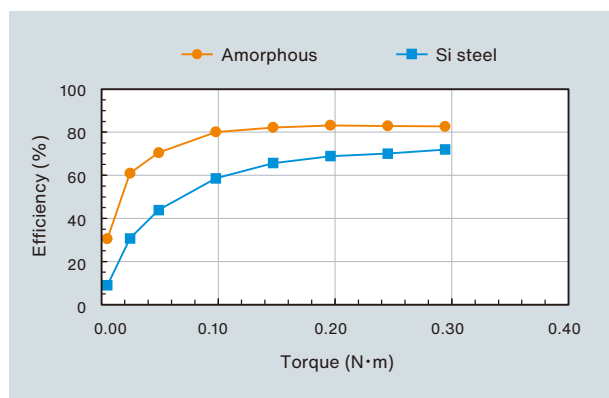


図13 トルク-効率特性 (6,000 min⁻¹ 時)

Fig.13 Torque-efficiency characteristics at 6,000 min⁻¹

4. 結言

アモルファスモーター検討の第一段階として、打抜き加工のベースとなる直径50 mmのファンモーターとドローン用モーターを設計し、アモルファスコアと珪素鋼板のコアを同様のワイヤ放電加工にて製作し、コアの違いによるモーター性能を比較した。無負荷試験により、アモルファス機と珪素鋼板機の無負荷損失を比べると、アモルファス機は珪素鋼板機の約1/4~1/6となっていることを示した。負荷試験において、アモルファス機の効率が珪素鋼板機を上回っていることを示した。特に軽負荷領域においては、アモルファス機とすることで、効率が10%以上高く、損失分離の結果、コア鉄損の差が効率差に寄与していることを示した。以上より、アモルファスコアを採用することで高効率化が可能なことを示し、運転条件によって性能が変化することを示した。今後は、打抜き加工の検討を進めることで、打ち抜きコアによるモーターを試作し評価することで、アモルファスモーターのさらなる実用化を目指す。

5. 謝辞

この研究は島根大学次世代たたら協創センター(NEXTA)より助成を受けている。

引用文献

- 財団法人新機能素子研究開発協会:「電力使用機器の消費電力量に関する現状と近未来の動向調査(2009)
- 財団法人エネルギー総合工学研究所:平成21年度省エネルギー設備導入促進指導事業(エネルギー消費機器実態等調査事業)報告書(2010)
- 貝塚正明, 立花武, 小坂卓, 道木慎二, 太田豊:「自動車の電動化における最新技術動向」, 電学論D, Vol. 139, No. 6, p.535-542(2019)
- 深山義浩, 栢山盛幸, 渡辺教弘, 相澤淳一, 大穀晃裕, 椋木康滋, 渡部一喜, 石塚充, 一法師茂俊:「自動車用水冷式モーター・インバーター一体駆動システム」, 電学論D, Vol. 139, No. 6, p.543-549(2019)
- 榎本裕治, 床井博洋, 今川尊雄, 鈴木利文, 小俣剛, 相馬憲一:「国際高効率規格IE5レベルを達成したアモルファスモーター ~IE3&IE4高効率モーターの開発に向けて」, 日本AEM学会誌, Vol. 24, No. 3, p.258-263(2016)
- 榎本裕治:「ラジアルギャップ型アモルファス金属鉄心モーターの基礎検討」, 電学論D, Vol. 139, No. 6, p.606-611(2019)
- Z. Wang, Y. Enomoto, M. Ito, R. Masaki, S. Morinaga, H. Itabashi, S. Tanigawa : Development of a permanent magnet motor utilizing amorphous wound cores, IEEE Trans. on Magn., Vol. 46, No.2, p.570-573, (2010)
- 榎本 裕治, 出口 見多, 今川 尊雄:「国高Bsナノ結晶合金を適用した究極高効率モーターの開発」, 電学論D, Vol. 139, No. 5, p.488-494(2019)
- 牧野彰宏:超低磁心損失・高鉄濃度軟磁性合金「NANOMET」の最新研究開発動向, あたりあ, Vol.55, No.3, p.89-96 (2016)
- 野中 剛, 瀬々 真吾, 牧野 省吾, 大戸 基道:「ナノ結晶軟磁性材料ステータコアを有するモーターの研究」, 電学論D, Vol. 139, No. 10, p.873-879(2019)
- 株式会社日立産機システムホームページ:https://www.hitachi-ies.co.jp/products/cmp/scroll_oilfree/amorphous/index.html
- 島根大学次世代たたら協創センターホームページ:<https://tatara.shimane-u.ac.jp/project/>



木村 守
Mamoru Kimura
株式会社プロテリアル
機能部材研究所
パワーエレクトロニクス研究部/
島根大学
次世代たたら協創センター
博士(工学)

有機EL製造装置向け大容量通電可動部用ケーブル

Large-Capacity Flexible Cable for Organic Light Emitting Diode Manufacturing Equipment

▶▶▶ CO-FHVV-SX 1X32SQ LF ◀◀◀

有機ELディスプレイの製造には水素と炭素が使用されており、有害な金属を使用していないため、グリーンテクノロジーのひとつとして考えられている。有機ELディスプレイ業界では、マザーガラスの大型化によって生産効率を高め、製造コストを下げ、普及を促進しようとする動きが活発である。

このため有機EL製造装置では、使用される可動部用ケーブルも大容量通電が求められるようになってきた。

このような可動部用ケーブルは、クリーンルーム内のケーブルペア内に敷設され、3,000 Vの高電圧環境下で最大80 Aの電流を通電しながら、曲げ半径

300 mm(ケーブル外径の14倍)で最大1,000万回繰り返しU字屈曲されることから、ケーブルとケーブルペア間のしごきによる導体断線や絶縁破壊のトラブルが懸念される。

本開発品は絶縁耐力に優れ、薄肉被覆が可能なふっ素樹脂を絶縁体として採用した。導体は、中心介在の周囲に0.12 mmすずめっき軟銅素線160本の集合撚線を2層構造で18組配置した。これらによりU字屈曲時の応力を分散させ、優れた柔軟性と高屈曲性を実現した(図1, 図2)。最終的に、曲げ半径60 mm(ケーブル外径の3倍)という厳しいU字屈曲試験条件において、750万回

の繰り返し試験に耐えることが確認でき、実敷設環境の曲げ半径300 mmで1,000万回をクリアする実力を持つケーブル構造になっている(表1, 図3)。

本開発品は大容量通電かつU字屈曲動作が必要な有機EL製造装置に使用されている。ユーザにとって、有機ELは優れた画像品質を提供し、折りたたんだり巻いたりできるディスプレイを可能にするという事実により、大規模な投資が行われており、今後、スマートフォンやゲーム機などの多くのモバイル機器に搭載されることが予想され、本開発品のさらなる需要拡大が期待される。

(機能部材事業本部)

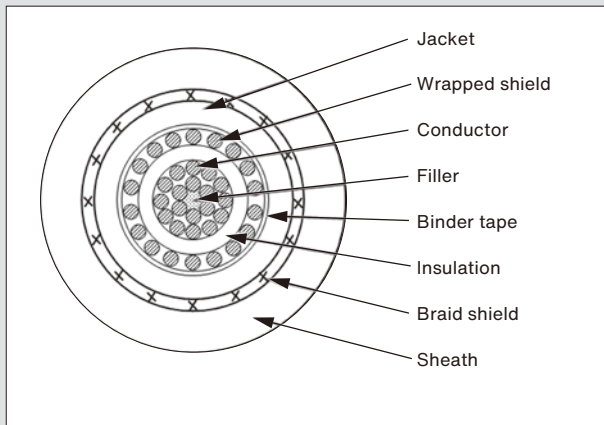


図1 開発ケーブル断面

Fig.1 Cross section of developed cable



図2 開発ケーブル断面写真

Fig.2 Cross-sectional photograph of developed cable

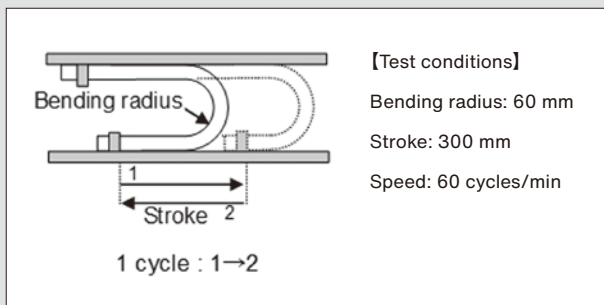


図3 U字屈曲試験

Fig.3 U-Shape bending test

表1 開発ケーブルの諸特性

Table1 Characteristics of developed cable

Item	Units	Requirement	Result
Conductor resistance (20°C)	Ω /km	Max. 0.591	0.545
Insulation resistance (20°C)	M Ω -km	Min. 1,000	10,000
Dielectric strength	-	Withstand A.C. 7,000 V for 1 minute	Good
U-shape bending test	cycles	-	7.5 million good
Overall diameter	mm	Max. 22.5	21.1

摩耗検知が常時可能な光ファイバー検知線入りトロリ線

Trolley Wire with Optical Fiber Detection Wires for Continuous Wear Detection

▶▶▶ GT-SNNPF170 ◀◀◀

トロリ線は、パンタグラフを介して電
車に電気を供給する給電線として使用
されており、パンタグラフとの接触によ
り徐々に摩耗して断面積が縮小し、最悪
の場合、トロリ線が断線に至る可能性
があるため、トロリ線の摩耗管理が安全
上重要となる。そのため、東海道新幹線
では、トロリ線に摩耗検知線を内蔵した
当社のメタル式摩耗検知線入りトロリ線
(図1)が全線採用されており、トロリ線
摩耗進行とともにシステム動作し、張り
替えのアラームを発する仕組みとなっ
ている。このシステムにより、摩耗管理
工数の低減が図られているが、弱電流
線検知方式であるため、トロリ線の本体
に電流が流れる営業時間帯の検知動作

が難しく、システム動作は停電停止後の
夜間時のみとなる。この課題を解決す
るため、光による常時摩耗検知システムと
して、摩耗検知線として光ファイバーを
適用した次世代型の摩耗検知線入りト
ロリ線を東海旅客鉄道株式会社と共同
で開発した。

光ファイバー検知線入りトロリ線(図
2)は、トロリ線内部に2本の光ファイ
バーを挿入し、この光ファイバーはトロ
リ線本体に流れる電流の影響を受けな
いため、24時間リアルタイムに摩耗検
知が可能となる。また、このシステムで
は、異常部をピンポイントに検出するこ
とができるため位置の特定も可能とな
る。さらに、従来は新幹線路脇の柱上に

摩耗検知装置(図3)を設置し、巡回時に
摩耗検知装置の異常表示の有無を確認
していたが、光ファイバー式では摩耗監
視装置(図4)の情報が中央監視指令に
集約され、トロリ線全線の一元管理が
可能となる。

開発品を新幹線の実線路に試験架線
し、全長約20 kmのモデル区間を完成
させ、良好な結果を得たので2021年度
より他の区間へも本製品の適用を開始
した。既存のメタル式検知線入りトロリ
線と入れ替えを行い、約10年後に東海
道新幹線全線が光ファイバー化する計
画である。

(機能部材事業本部)

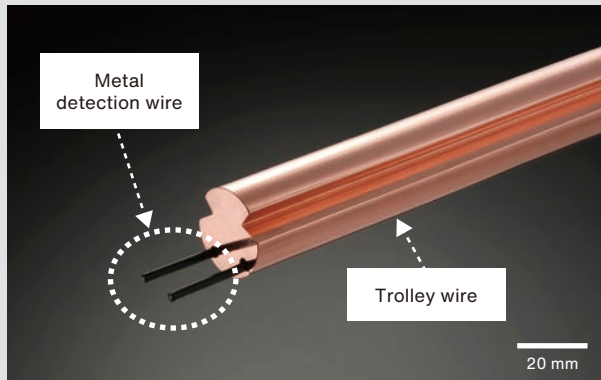


図1 メタル式摩耗検知線入りトロリ線

Fig.1 Trolley wire with metal detection wires

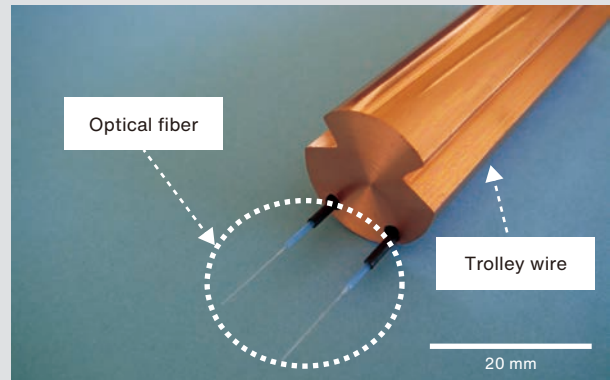


図2 光ファイバー検知線入りトロリ線

Fig.2 Trolley wire with optical fiber detection wires



図3 柱上式摩耗検知装置

Fig.3 Wear detection device on the pillar



図4 摩耗監視装置

Fig.4 Wear monitoring device

冷間アルミプレス用PVD※被膜

PVD Coating for Cold Aluminum Press Die

▶▶▶ L-Frex®H ◀◀◀

脱炭素社会に向けて自動車の電動化や自動運転化が進み、電装部品やバッテリーが車体重量に占める割合が増加するため、連続航続距離をガソリン車と同等以上にするには車体重量の削減が必須となる。骨格部品には高強度鋼板を用い、衝突安全性の確保と軽量化が進められているが、鉄系材料ではいずれ軽量化の限界を迎えることから外板部品等へのアルミニウム合金の適用割合が増えている。鉄系材料と比較しても延性の高いアルミニウム合金は、プレス成型時に金型表面にアルミニウムがただちに凝着しカジリの原因となる。さらには付着したアルミニウムを除去するためにメンテナンス作業を

行う必要があり生産性が大きく低下する。対策として金型にDLC(Diamond Like Carbon)が被覆されるが、プレス圧力により皮膜が割れてしまう課題があった。

そこで当社では前述のようなアルミプレス用途の金型コーティング材として、課題となっていた耐久性に優れた「L-Frex®H」(図1)を開発した。最高硬さはおよそ4,000 HV相当と、水素含有DLCの中でもトップクラスの硬さを示す。さらにプレス圧力への耐久性を高めるために膜厚は2~6 μmと厚めに被覆する。また、優れたしゅう動特性を示すことから金型表面へのアルミニウムの凝着を抑制できる(図2)。DLCコーティ

ングは膜質のコントロールが難しく、基材と皮膜との密着性に課題があったが、当社では、基材界面の不純物元素の低減と、密着性向上層を設けることで高い密着性を実現した(図3)。

実型におけるユーザー評価では、カジリにより成形できなかったドアパネル周辺部品の金型寿命が60,000 shot超となり、4,000 shotごとに金型の清掃と揮発性オイルの塗布で継続的な生産が可能になった(図4)。

L-Frex Hは量産製造しており、アルミプレス用途での金型寿命改善が期待される。

(金属材料事業本部)

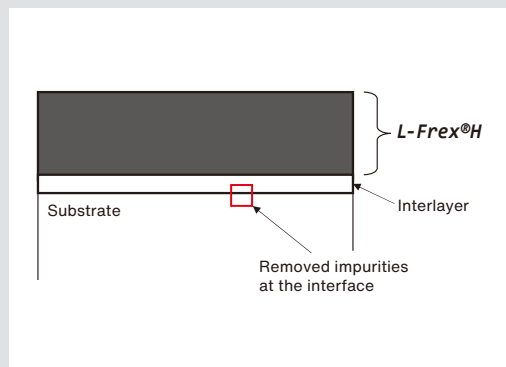


図1 L-Frex®Hの構造

Fig.1 Coating structure of L-Frex®H

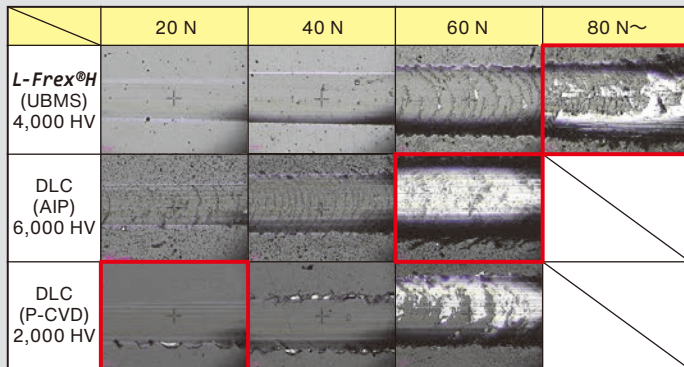


図3 L-Frex®Hと各種DLCのスクラッチ試験結果

Fig.3 Scratch test result for L-Frex®H and conventional DLC coating

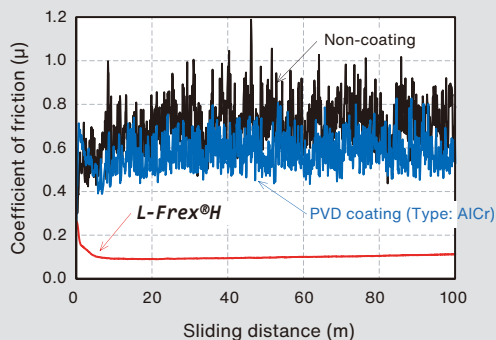


図2 L-Frex®HとPVDコーティング、ノンコーティングのボールオンディスク試験結果

Fig.2 Ball on disk test results for L-Frex®H and PVD coating, non-coating

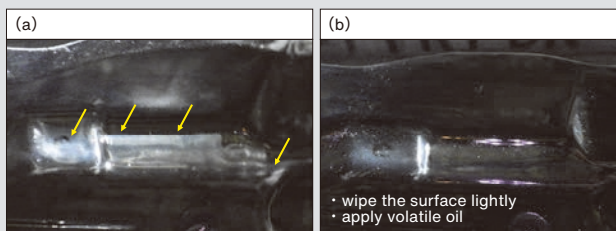


図4 型保全前後の金型表面状態(60,000 shot時点)
(a) 保全前 (b) 保全後

Fig.4 Surface condition before and after mold maintenance (60,000 shots) (a) before maintenance, (b) after maintenance

※PVD(Physical Vapor Deposition:物理蒸着法)

電動車リレー端子用銅合金

Copper Alloy for Electric Vehicle Relay Contacts

▶▶▶ HZR150 ◀◀◀

電動車には緊急時の電流遮断のために高容量のリレーが搭載されている。通常時には銅または銅合金からなる可動端子が固定端子に押し付けられ通電が行われ、緊急時には可動端子がすばやく移動し接点部を解放することによって電流が遮断される(図1)。この端子に使用される銅材料は、接触圧を確保するために強度が求められる一方、接触部の溶着を防ぐためにより高い導電性も要求される。銅合金において一般的に強度と導電率はトレードオフの関係にあり両立することが困難なため、従来は高強度銅合金の先端に純銅のチップをろう付けするなどして強度と

導電率の両立を図っておりコストアップの要因となっていた。そこで当社は、Zr添加銅の特性に着目し、高い強度と導電率の両立を実現した銅合金として、「HZR150」を開発した。

表1に、開発したHZR150および無酸素銅、代表的な高強度銅合金のC194の特性を示す。HZR150の引張強さはC194より劣るものの無酸素銅よりも明らかに高い。導電率に関してはC194より20%IACS以上高く、熱処理条件によっては無酸素銅に近い高い導電率を実現できる。そのため、通電時に電気抵抗による発熱が低く抑えられ、結果として可動端子と固定端子の溶着の

危険性を低く抑えることができる。また、図2に示すように、HZR150は加熱に対する耐軟化特性が非常に優れており、500℃程度に加熱されても強度の低下がほとんど見られない。これは銅中のZrの析出粒子により銅の再結晶が抑制されているためである。当社のHZR150は、熱処理によりこの析出粒子径を制御しており(図3)、高い耐熱性を実現している。

HZR150はすでに電動車リレーに採用されているが、今後、大容量化するリレーの信頼性向上に寄与できると考えており、さらなる採用拡大をめざしている。

(株式会社プロテリアル金属)

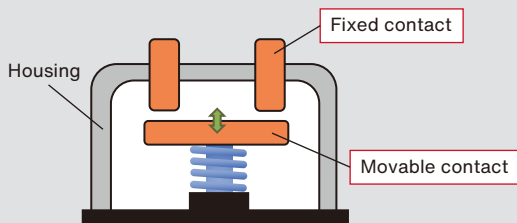


図1 電動車リレーにおける銅の使用箇所

Fig.1 Use of copper in electric vehicle relays

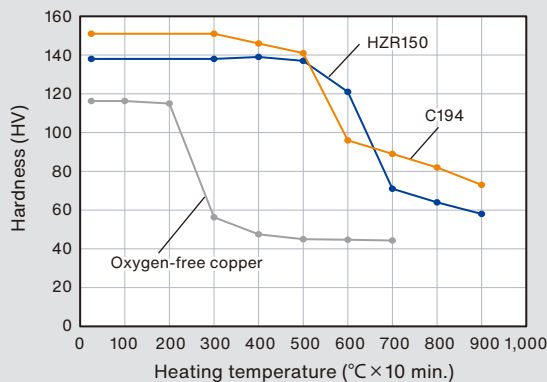


図2 HZR150 と従来材料の耐熱性の比較

Fig.2 Comparison of heat resistance properties of HZR150 and conventional materials

表1 HZR150 と従来材料の代表的特性の比較

Table1 Comparison of typical properties of HZR150 and conventional materials

	HZR150	Oxygen-free copper	C194
Chemical composition (wt%)	Zr:0.1-0.2 Cu+Zr: min.99.96	Cu: min.99.96	Fe: 2.1-2.6 Zn: 0.05-0.2 P: 0.015-0.15 Cu: min.97
Tensile strength (N/mm ²) (Temper: H)	≧ 350	≧ 275	413-483
Electrical conductivity (%IACS)	85-96	≧ 96	≧ 60

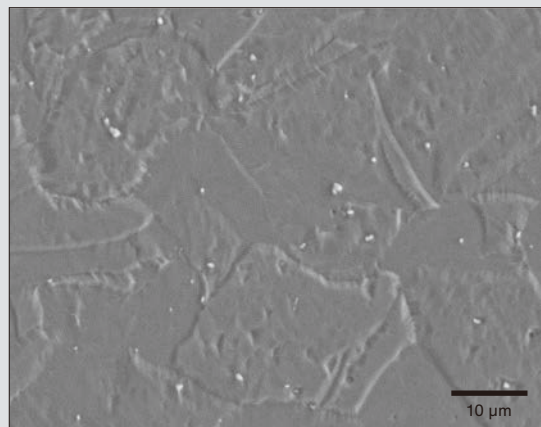


図3 HZR150 のミクロ組織 (白色点が析出物)

Fig.3 Microstructure of HZR150: bright dots are precipitates

パワーモジュール用低熱膨張高熱伝導クラッド材

Clad Metal with Low Coefficient of Thermal Expansion and High Thermal Conductivity for Power Modules

低炭素社会の実現のためにエネルギー損失の少ないことに加え、高温での高速動作が可能な炭化ケイ素(SiC)パワーデバイスへの期待が高まっている。しかしながら、SiCパワーデバイスは高温動作が可能である一方で配線材、接合部材、ヒートスプレッド材等の周辺部材との熱膨張係数が一致していないため、パワーデバイスが温度変化するとき熱膨張係数の不一致により熱応力が発生する。温度変化が繰り返されることにより、接合部材等に熱応力が蓄積され最終的には剥離や亀裂が発生する。パワーデバイスの高熱動作を長期間実現するためには、高い熱伝導率を確保しながら繰り返し発生する熱応力を抑制することができる材料が必要となる。

図1には各種ヒートスプレッド材の熱伝導率と熱膨張係数の関係を示す。当社が開発したCu/36Ni-Fe/Cuクラッドメタルは高い熱伝導率とSiCに近い熱膨張係数を兼備しており、SiCパワーデバイスの長期信頼性に有効であると考えられる。図2はCu/36Ni-Fe/Cuクラッドメタルの各板厚比率(36Ni-Fe)のときの熱膨張係数および熱伝導率の値を算出した結果を示す。また、図3はCu/36Ni-Fe/Cuクラッドメタルの各板厚比率(36Ni-Fe)のときの体積抵抗率の値を算出した結果である。図2や図3から分かるようにクラッドメタルは板厚比率を変化させることで各種特性値をコントロールすることができる。例えばCu/36Ni-Fe/Cuク

ラッドメタルの36Ni-Fe板厚比率33%の場合、熱膨張係数は約 $9 \times 10^{-6}/K$ となり、高熱伝導率と低体積抵抗率を維持しつつSiCとの熱膨張係数の差を純Cuの約40%に低減できる。用途や使用される場所によって材料に求められる特性値は異なることが多いが、本クラッドメタルは要求される特性値を容易に設計することができる。図4はパワーモジュールへの適用例を示す。本クラッドメタルは、ヒートスプレッド以外にも配線材や接合部材周辺に使用することができると考えており、次世代パワーモジュールの性能向上に貢献すると期待される。

(株式会社プロテリアル金属)

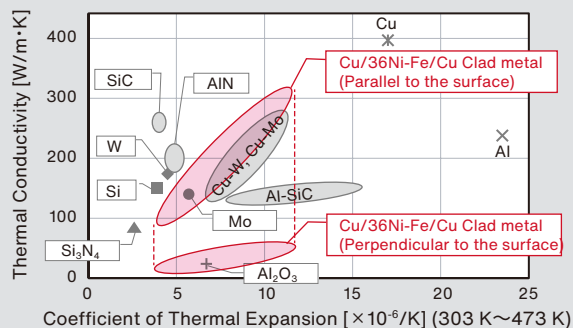


図1 各種ヒートスプレッド材の熱伝導率と熱膨張係数

Fig.1 Thermal conductivity and coefficient of thermal expansion for various types of heat spreader materials

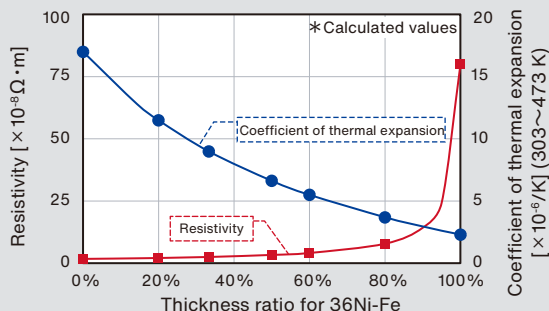


図3 Cu/36Ni-Fe/Cu クラッドメタルの板厚比率が体積抵抗率と熱膨張係数に及ぼす影響

Fig.3 Relationship dependence of Cu/36Ni-Fe/Cu thickness ratio, resistivity and coefficient of thermal expansion on Cu/36Ni-Fe/Cu thickness ratio

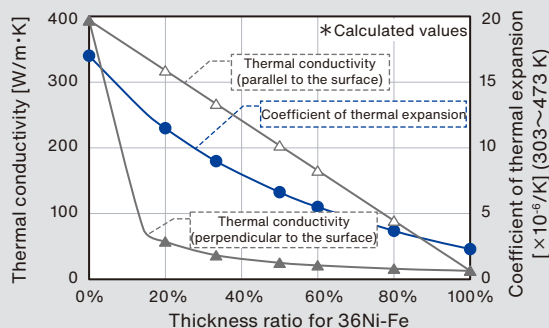


図2 Cu/36Ni-Fe/Cu クラッドメタルの板厚比率が熱伝導率と熱膨張係数に及ぼす影響

Fig.2 Relationship dependence of Cu/36Ni-Fe/Cu thickness ratio, thermal conductivity and coefficient of thermal expansion on Cu/36Ni-Fe/Cu thickness ratio

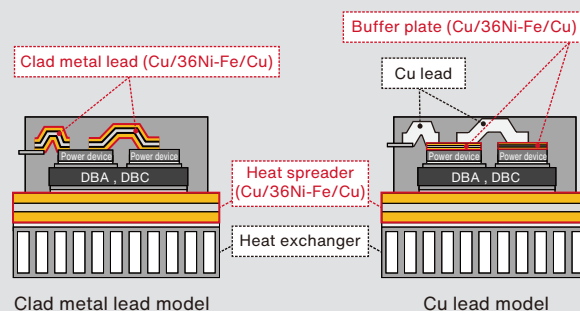


図4 パワーモジュールへの当社クラッドメタルの適用例

Fig.4 Example of using clad metals for power module

高性能Nd-Fe-B焼結磁石“省重希土類技術”

High-Performance Nd-Fe-B Sintered Magnets "Technology for Reducing Heavy Rare Earth Requirement"

▶▶▶ NEOMAX[®] NMX-G1NH ◀◀◀

世界的な脱炭素化社会に向けた取り組みの中でNd-Fe-B焼結磁石は、電動化の柱であるモーターの小型化・高効率化を進める材料として注目されており、年々生産量が拡大してきている。一方、Nd-Fe-B焼結磁石に含有される希土類資源問題から採掘枠や輸出枠の規制が強化され、価格の乱高下および供給問題が生じている。特に高温耐久性の指標となる保磁力(H_c)を向上させる添加元素であるテルビウム(Tb)は大きな資源調達リスクを抱えており、使用量削減が強く望まれている。このような状況に対応するため当社では、焼結後の磁石表面からTbを粒界拡散させて、主相($Nd_2Fe_{14}B$ 相)結晶粒の外殻近傍の

み導入することにより、Tbの使用量を低減しながら磁気特性を高めるTb拡散法を実用化している。

今回開発した新材料(NMX-G1NH)は、近年開発したM拡散[™]技術を改良し、適用した。M拡散[™]技術とは、保磁力の発現に大きく影響する二粒子粒界相に着目し、拡散処理を行う時に主相結晶粒外殻近傍へのTb濃化とX元素の拡散による均一な二粒子粒界形成を同時に達成することに特徴がある(図1)。当社ではTb含有量をNd+Pr含有量の1/100以下という高い目標を掲げて研究開発に取り組み、これまで未知であった粒界組成や不純物の適正化、さらにそれを発現する新規拡散源を開発

し、当社Tb拡散法対比1/5以下で同等の保磁力(H_c)を達成することに成功した。本技術をNMX-S49F-SHから採用し、M拡散[™]材として2020年から量産開始し、2021年、残留磁束密度(B_r)、保磁力(H_c)をともに向上させたNMX-G1NHの開発を完了、新製品として市場投入し、お客様からは良好な評価を獲得している(図2, 図3)。

今後も省資源、高性能化の検討を進め、持続可能な社会をめざした地球環境にやさしい磁石材料を提供していきたい。

(グローバル技術革新センター)

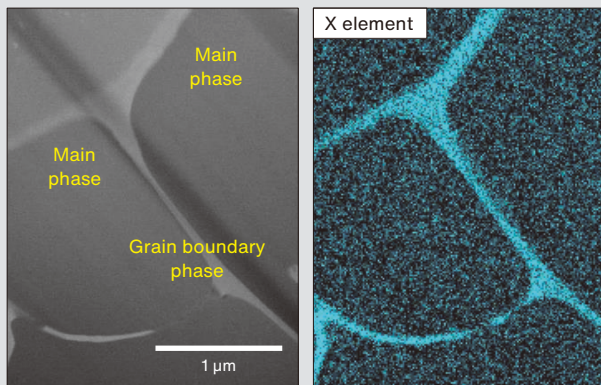


図1 焼結体断面組織と元素マップ

Fig.1 Microstructure and X-element mapping

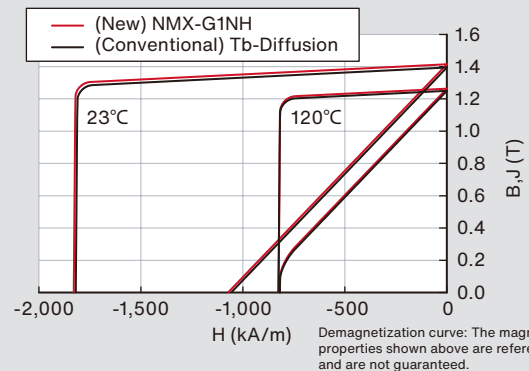


図2 減磁曲線比較

Fig.2 Comparison of demagnetization curves between newly developed material and conventional material

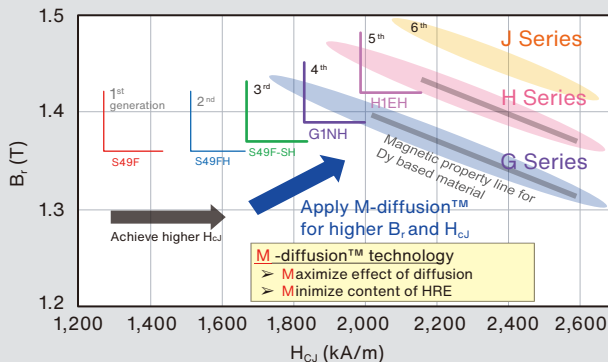


図3 M 拡散[™]材の磁石特性マップ

Fig.3 B_r/H_{cJ} -properties of M-diffusion[™] magnets

S49F-SH (Tb ≒ 0.1)	$B_r = 1.40$ T	$H_{cJ} \cong 1,671$ kA/m (21kOe)	Mass-pro
G1NH (Tb ≒ 0.1)	$B_r = 1.42$ T	$H_{cJ} \cong 1,830$ kA/m (23kOe)	'21
H1EH (Tb ≒ 0.1)	$B_r = 1.45$ T	$H_{cJ} \cong 1,989$ kA/m (25 kOe)	'23
J1EH	$B_r = TBD$ T	$H_{cJ} \cong TBD$ kA/m (TBD kOe)	'25 ~ '27

HRE : Heavy Rare Earth

高周波MnZn材を用いた小型・低損失リーケージトランス

Compact, Low Loss Leakage Transformer Using High Frequency MnZn Ferrite

▶▶▶ ML29D ◀◀◀

xEVの電動パワートレイン等に用いられるコンバータ(電力変換器)において、スイッチング素子として高周波化・低損失化に優れた効果を示すSiC-MOSFET (Silicon Carbide- Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor) の採用が進んでいる。その中で、電流や電圧の共振現象を利用しスイッチング時に発生するロスやノイズを低減できる共振コンバータは、高周波化に適した回路方式でありOBC(On Board Charger, 車載充電器)等のDC-DCコンバータに広く適用されている。

共振コンバータを構成する主要磁性部品は、絶縁トランスと共振コイルであるが、最近ではこれらを1部品に集積

したリーケージトランスに置き換え、さらなる小型化・低価格化が進められている。リーケージトランスはトランスの1-2次間の磁束の漏れにより生じるリーケージインダクタを共振コイルとして用いる。しかしトランスの損失に共振コイルの損失が加わるため、共振トランスとしての損失増大が問題となっている。

当社では独自の低損失MnZnフェライト材ML29Dをコアとして用いることでリーケージトランスの損失を低く抑えることに成功した。

ML29Dは当社従来低損失材料ML33Dに比べ広い温度範囲において安定で、特に高温においても損失特性を維持しており(図1)、車載用途に適し

ている。一方マグネットワイヤは素線径0.05 mmの3層被膜リッツ線を用いることにより、絶縁性の確保と高周波スイッチングにおける交流銅損の低減が図られている。

表1に本構成によるリーケージトランスの設計仕様例と、図2にその外観を示す。また本リーケージトランスは、お客様の要求に応じ、対応電力・変成比・相互インダクタンス・リーケージインダクタンス等をカスタマイズできる。今後は当社の新高周波フェライト材料シリーズ(図3)であるMaDC-F™を用いることで、300 kHz以上の高周波へも対応周波数範囲を広げていく予定である。

(機能部材事業本部)

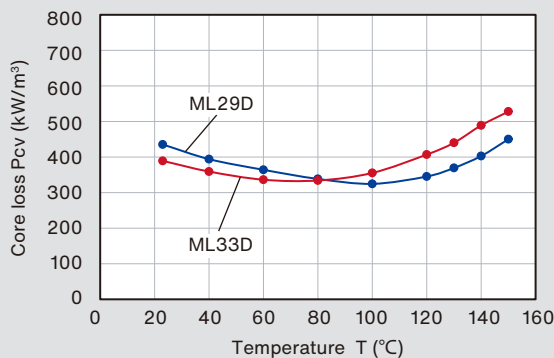


図1 コア損失の温度依存性

Fig.1 Temperature dependence of core loss

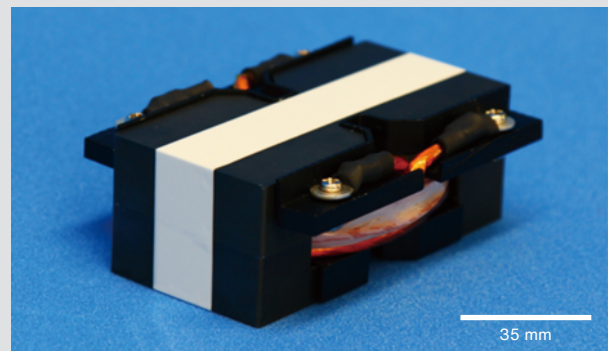


図2 リーケージトランス外観

Fig.2 Appearance of leakage transformer

表1 リーケージトランスの設計仕様例

Table1 Design example for leakage transformer

Parameter	Unit	Primary	Secondary
Transformer ratio	-	16	8
Self inductance	μH	88	25
Leakage inductance	μH	5.3	1.5
Coupling factor	-	0.94	
Magnet wire	mm × φ	φ 0.05 × 1,400	φ 0.05 × 2,100
DC resistance	m Ω	20	10
Power	kW	6	
Withstand voltage	kVAC	4.2 for 1 min.	
Insulation resistance	M Ω	>100 at DC500 V	
Frequency	kHz	80-150	
Dimensions	mm	W65 × D90 × H35	

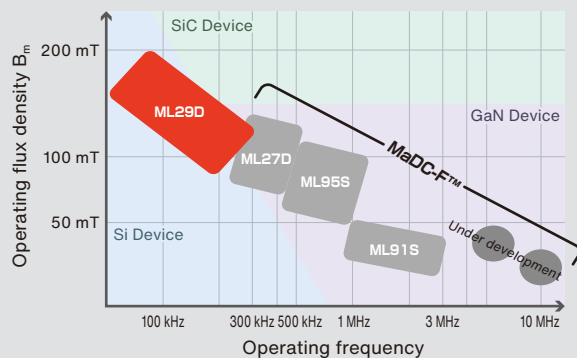


図3 高性能フェライトコアのラインアップ

Fig.3 Lineup of high-performance ferrite core materials

高品位SiCエピタキシャル膜

High Quality SiC Epitaxial Film

▶▶▶ Hi-LoDe Epi®, Hi-LoDe Lap® ◀◀◀

自動車の電動化や省エネ推進の情勢を一因として、SiCパワーデバイス市場は堅調な拡大が予想されている。

SiCパワーデバイスの特性・歩留まりは、その材料となるSiCエピタキシャル膜の品質に依存し、結晶、研磨、エピタキシャル成膜の複合要因となっている。

SiC基板の研磨表面とSiCエピタキシャル膜の品質の関係が密接であることは以前より知られており、研磨したSiC基板の表面に傷があった場合、大面積の欠陥の起点となることが分かっている。

傷は、可視光で観察可能なタイプと、潜傷と呼ばれる光学的に不可視なタイプに大別できる。

一般的な傷(スクラッチ)は、砥粒等により被加工物が破碎されることにより形成されるため、凹状の形態とその周りに存在する圧縮応力を持つ歪層からなる。一方潜傷は、例えば前述のスクラッチの凹状部分がCMP (Chemical Mechanical Polishing) 等により消失平坦化され、基板表面に凹状の形態は見えないが基板内部に線状の歪(加工変質層)が残存する状態をいう。当社では、化学耐性が高いSiC表面を十数nmレベルで溶解し不可視である潜傷を可視化できる独自の化学エッチング手法により、研磨の開発・生

産プロセスのチェックを適宜行っており、SiCの潜傷レス研磨を差別化要素の一つとしている(図1)。Hi-LoDe Lap®は前述の潜傷レス研磨と高平坦度を両立した研磨技術であり、当該技術を付与したSiC基板に独自のエピタキシャル成膜を行うことで、低欠陥密度のHi-LoDe Epi®を実現している(図2)。

SiCエピタキシャル膜の重要な指標である膜厚分布、キャリア濃度分布に関しても図3に示す通り、良好な分布となっており、顧客においてデバイス歩留まりと性能向上に貢献する。

(機能部材事業本部)

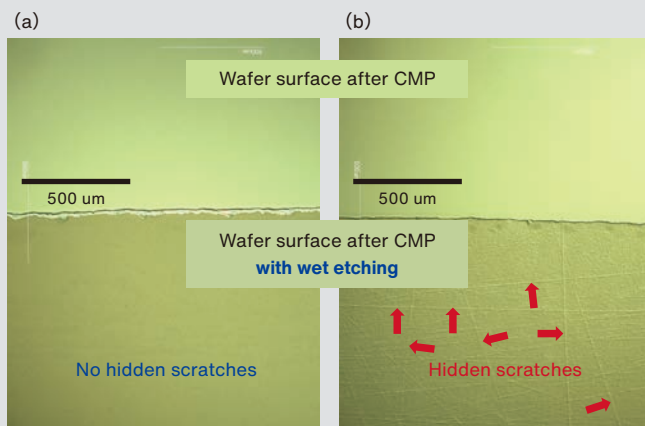


図1 化学エッチングによる潜傷分析例
(a) Hi-LoDe Lap® (b) 従来基板

Fig.1 Analysis of hidden scratch on SiC surface by original wet etching (a) after Hi-LoDe Lap®, (b) market available wafer

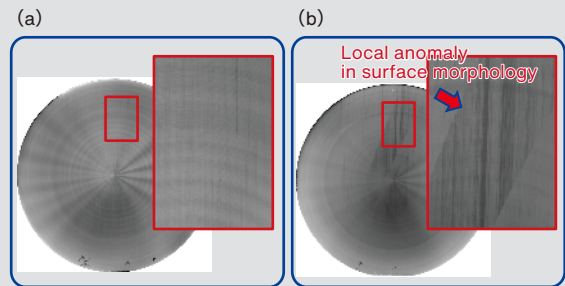


図2 SiCエピタキシャル膜表面におけるHi-LoDe Lap®の効果 (a) Hi-LoDe Lap® + エピ膜 (b) 従来ラップ面 + エピ膜

Fig.2 The benefit of Hi-LoDe Lap® for SiC epitaxial film (a) Hi-LoDe Lap® + Epitaxial film, (b) reference + Epitaxial film

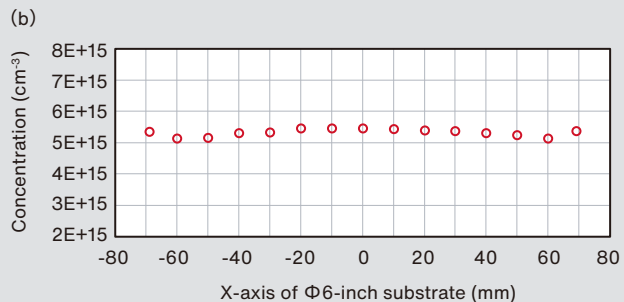
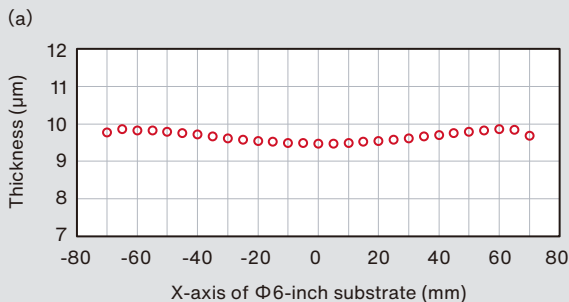


図3 SiCエピタキシャル膜(基板φ150mm)の膜厚と濃度分布例 (a) 膜厚 (b) 濃度分布

Fig.3 Uniformity of film thickness and dopant concentration on 150 mm SiC substrate (a) uniformity of thickness, (b) dopant concentration

ニッケル基合金製バルブ

Nickel Based Alloy Valves

▶▶▶ N-Series, BN-Series ◀◀◀

ニッケル基合金は、ステンレス鋼を超える耐食性、強度に加え、ステンレス鋼なみの溶接性を特長とする材料である。その特長を活かし、腐食が激しいプロセスに幅広く採用されている。

石油化学工業の中でもとりわけ、石油化学コンビナート内の石油化学基礎製品、誘導品工場でのプロセスでは、さまざまな生成過程で腐食性流体を取り扱っており、ステンレスでも腐食するため、耐食性のあるニッケル基合金製の配管部品が使用される。

このたび当社は、3種類のニッケル基合金材を本体材質にもつバルブを商品

化した。

これらの新製品では、大量生産時の低コスト化を実現するためロストワックス鋳造品を採用した。材質は、酸化性、還元性の両環境で優れた耐食性を示すASTM A494 Gr.CW12MW(当社商品名MA276, ハステロイC-276相当), MA276よりさらに酸化性環境での耐食性が優れているASTM A494 Gr.CX2MW(当社商品名MA22, ハステロイC-22相当), 耐局部性腐食を高めた当社のオリジナル合金であるMAT21[®]の3種類である。

バルブ品種は市場のニーズに対応す

べく、玉形弁、仕切弁、リフト式逆止め弁、スイング式逆止め弁、ボールバルブをそれぞれJIS10Kフランジ、クラス150フランジにおいて表1に示すアイテムを品揃えした。図1に外観、表2に基本仕様、図2にP-Tレーティングを示す。

流体種によっては、使用可否判断が困難な場合、テストピースを提供し、実配管にて腐食度を確認するサービスも開始することとした。

(金属材料事業本部)

*「ハステロイ」および「C-22」はHaynes International, Inc.の登録商標、「MAT21」は当社の登録商標である。

表1 製作アイテム一覧

Table1 List of products

		A (mm)									
		15	20	25	32	40	50	65	80	100	
JIS 10K flange	Ball valve	CW12MW									
		CX2MW									
		MAT21									
	Gate valve	CW12MW									
		CX2MW									
	Globe valve	CW12MW									
		CX2MW									
	Lift check valve	CW12MW									
		CX2MW									
	Swing check valve	CW12MW									
		CX2MW									
	Class 150 flange	Ball valve	CW12MW								
CX2MW											
Gate valve		CW12MW									
		CX2MW									
Globe valve		CW12MW									
		CX2MW									
Lift check valve		CW12MW									
		CX2MW									
Swing check valve		CW12MW									
		CX2MW									

Available (Green) Build to order (Pink)

表2 基本仕様

Table2 Basic specifications

JIS 10K Flange	
Wall thickness	ASME B16.34 (1996)
Face-to-face dimensions	JIS B 2002
Dimensions of flanges	JIS B 2220
Pressure-temperature rating	JIS B 2220
Class 150 Flange	
Wall thickness	ASME B16.34 (1996)
Face-to-face dimensions	ASME B16.10
Dimensions of flanges	ASME B16.5 (1996)
Pressure-temperature rating	ASME B16.34 (1996)

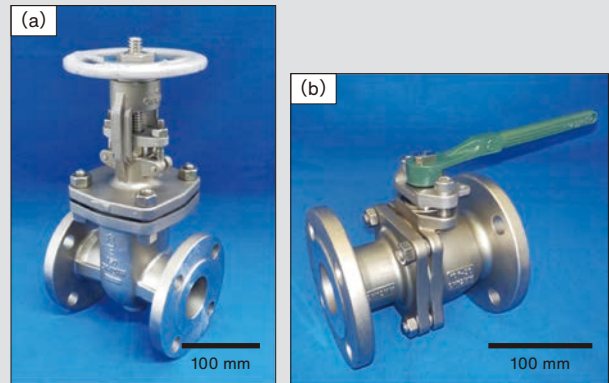


図1 ニッケル基合金製バルブの外観 (a) 仕切弁 (b) ボールバルブ

Fig.1 Appearance of nickel based alloy valves (a) gate valve, (b) ball valve

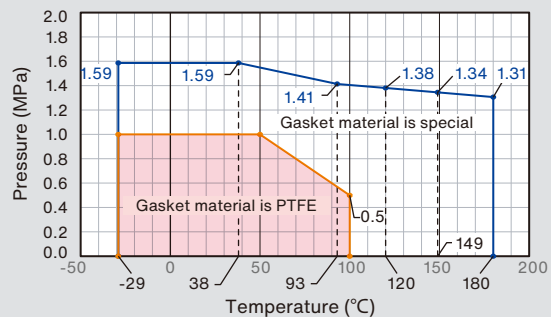


図2 P-T レーティング

Fig.2 P-T rating (class 150 flange)

耐圧防爆型開閉速度可変型電動セグメントボールバルブ

Flame Proof Enclosures Type Variable-Speed Electric Motor Driven Segment Ball Valve

▶▶▶ BU1FWBL-E ◀◀◀

バルブの使用条件や用途はユーザーにより異なり、各々に応じた作動仕様（制御）と開閉速度が求められる。また、施工・運用コスト低減のニーズも高まってきている。当社はこれらのニーズに応え、開閉速度可変型電動セグメントボールバルブ「BU1FWBL」（以下、本シリーズと称す）を商品化した。

このたび、化学プラント等の爆発性雰囲気でも使用できる耐圧防爆型「BU1FWBL-E」を開発し、本シリーズに追加した。開発品は、耐圧防爆構造(d2G4)（可燃性ガスが内部に侵入、爆発しても爆発圧力に耐え外部への火炎逸走を生じない構造）の電動操作機とセグメントボールバルブで構成され、標準型の主要

な作動仕様と機能を踏襲している。耐圧防爆型の基本仕様を表1、外観を図1に、セグメントボールバルブの開閉機構を図2に示す。本開発品のラインアップによって、より幅広いユーザーへの対応を可能とした。以下に本シリーズの特長を説明する。

特長

(1) 多様な作動仕様

最速1秒から数十分の広範囲での開閉時間個別設定、作動中の速度変更が可能である。また、計装信号入力比例動作に対応しており、簡易的な流量調整弁として使用できる。

(2) バルブ状態監視(トルク検知)機能

一定条件でセグメントボールバルブの開閉試験を実施し、トルク検知機能

により取得したトルク線図の概略を図3に示す。線図②に示すように、シート漏れが生じると（異物噛み込み時と異なり）トルクが減少することが分かった。また、線図③、④は故意に異物噛み込みを再現した際にトルクが増大したデータを示す。このトルク検知機能を活用して将来はシール面圧低下（シート漏れ）の予測が可能になると期待される。

(3) 施工・運用コストの低減

エアシリンダー駆動式の代替品として使用することで、エアコンプレッサ、エア配管等の付帯設備を省略でき、施工・運用コストの低減に貢献できる。また、省エネルギーの効果も期待される。

(金属材料事業本部)

表1 基本仕様

Table1 Basic specifications

	Specifications
Fluid type	Liquid
Valve material	SCS13A
Maximum pressure	1.4 MPa
Maximum shutoff pressure	Type 1: 1.4 MPa (100, 125 A) / 0.3 MPa (150, 200 A) Type 2: 1.4 MPa (100, 125 A) / 0.5 MPa (150, 200 A) Type 3, 4: 1.4 MPa
Service temperature	5 ~ 80°C
Valve size	100 ~ 200 A
Connection	JIS 10K flange
Operation time	Type 1: 1, 2, 3, ~ 8 sec Type 2: 2, 4, 6, ~ 16 sec Type 3: 3, 6, 9, ~ 24 sec Type 4: 4, 8, 12 ~ 32 sec
Power supply	AC100 V or AC200 V
Protection method	Flame proof enclosure (d2G4)
Remarks	Proportional control, Inching operation Torque detection

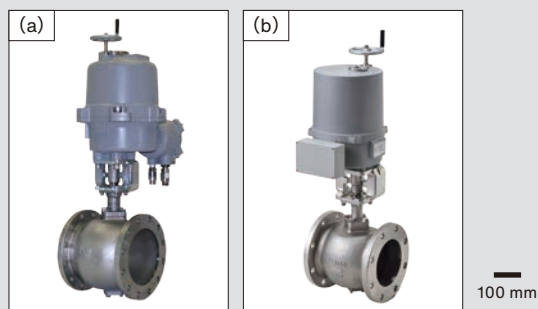


図1 セグメントボールバルブの外観
(a) 開発品(耐圧防爆型) (b) 標準型

Fig.1 Appearance of segment ball valve
(a) flame proof enclosure type,
(b) standard type

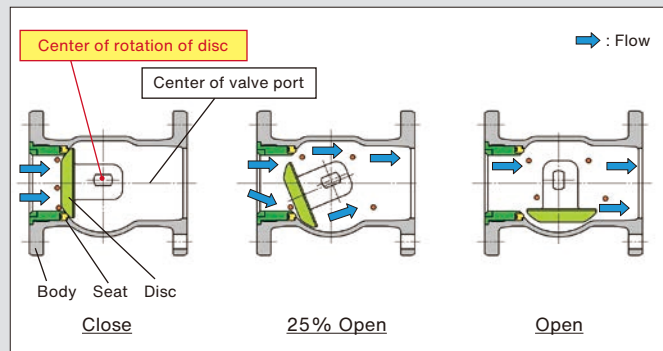


図2 セグメントボールバルブの開閉機構

Fig.2 Opening and closing mechanism of segment ball valve

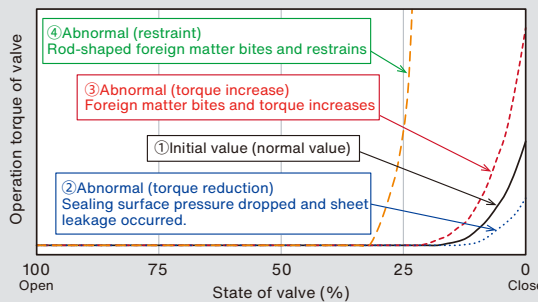


図3 状態監視の一例

Fig.3 An example of valve condition monitoring

歩行者用融雪マット

Snow Melting Mat for Pedestrians

これまでに豪雪地帯の雪害対策としてさまざまなシステムが開発されている。その中で歩行通路の消融雪商品としては電気式、ボイラー式、散水式がある。融雪のためには300 W/m²以上の熱量が必要となり、昇温のための電力や燃料が必要になる。電気式は融雪範囲を広げると消費電力が増加する。ボイラー式は燃焼排出物が生成され、環境の負荷になる。散水式は路上で水が滞る箇所があると凍結したり、足元が濡れるなど快適性に課題がある。

当社ではこれらの課題を解消するために地下水や機械排熱を利用した無散水の融雪マットを開発し、東北ゴム株式会社と共同で一般歩行通路用として利便性を重視した改良を進めた。

表1に基本仕様を示す。この融雪マッ

トに地下水、もしくは発電設備の排熱で熱せられた不凍液を流し、表面上を熱し融雪する。融雪に必要な電力は送液ポンプの動力のみで6 m²の融雪が可能である。

融雪マットの配管接続は並列、直列に2枚まで接続可能である。接続口は市販のビニールホースや既設の配管に接続可能な構造で、本体はゴム製のため、収納時は丸めることができ、設置、取り外し、移動が容易である。

図1に融雪マットの構造を示す。融雪マットは両端のヘッダと中間のチューブで構成されており、ヘッダには外部配管との接続口が設けられ、φ13の流路が幅方向に貫通している。

ヘッダには6~8本のチューブが並列に取り付けられている。チューブの断面

にはφ3の流路が14本並列して構成されており、その中を流体が流れる。

図2に融雪の状況と表面温度分布を示す。一晚350 mmの降雪があった場合でも、融雪マット上に積雪しないことが確認できる。その時の融雪マット表面温度は4~7°Cで分布している。

表2に融雪能力を示す。地下水で水温10~15°C、流量5 L/min以上の条件で300 W/m²以上の平均放熱量を確認した。また、流量が増加することで融雪能力も増加でき、調整可能であることを確認した。

上記の結果から環境負荷の少ない地下水などの熱源を利用した、雪害対策に有用なシステムの可能性を見出した。

(金属材料事業本部)

表1 基本仕様

Table1 Basic specifications

Fluid	Ground water	Antifreeze
Size	W 600 × L 2,500, W 600 × L 5,000 mm	W 450 × L 2,500, W 450 × L 5,000 mm
Outside temperature	≧ 0°C	≧ -10°C
Fluid temperature	10 ~ 15°C	10 ~ 70°C
Flow rate	≧ 5 L/min	≧ 5 L/min
Arrangement	Single · Series · Parallel	
Snow-melting capacity	≧ 300 W/m ²	

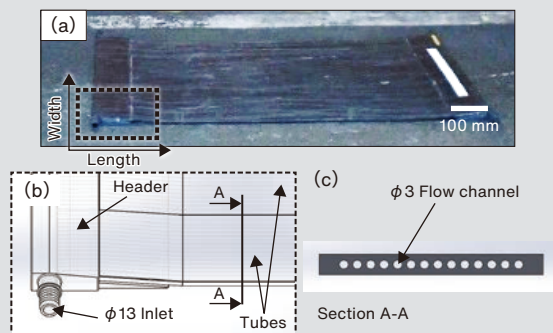


図1 融雪マットの構造 (a) 全体図 (短尺品) (b) ヘッダの構造 (c) チューブの断面構造

Fig.1 Appearance of snow melting mat (a) sample (short length), (b) appearance of the header, (c) cross section of the tube

表2 融雪能力

Table2 Snow-melting capacity

Inlet water temperature: 15°C Outside temperature: 0°C Unit: W/m²

Flow rate (L/min)	5	10	20	30
Single (5 m)	766	958	1,129	1,200
Series (10 m)	576	826	1,038	1,131
Parallel (5 m)	541	762	945	1,026

Inlet water temperature: 10°C Outside temperature: 0°C Unit: W/m²

Flow rate (L/min)	5	10	20	30
Single (5 m)	486	639	753	800
Series (10 m)	384	551	692	754
Parallel (5 m)	360	508	630	684

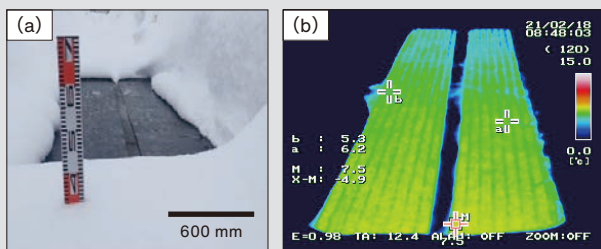


図2 融雪能力確認試験 (並列接続)

(a) 融雪状況 (b) 表面温度

Fig.2 Confirmation test (parallel)

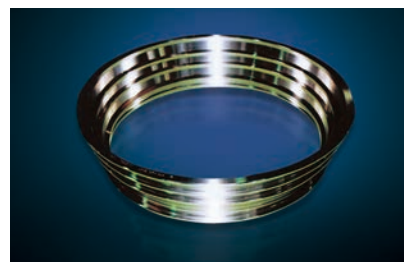
(a) snow melting condition, (b) surface temperature (condition: ground water 10°C 10 L/min)

特殊鋼製品

- 特殊鋼
- ロール



ダイカスト金型用鋼 DAC-i®
ダイカスト金型の寿命と生産性を向上させることで、アルミ化が進む自動車業界・金型業界のトータルコスト低減に貢献しています。



航空・エネルギー用材料
航空機のジェットエンジンや発電所のタービン材料として、プロテリアルの耐熱、耐食合金がお役に立っています。

素形材製品

- 自動車鋳物
- 配管機器



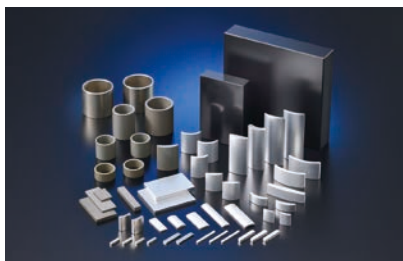
高靱性ダクタイル鋳鉄 HNM® シリーズ
高い低温靱性と寸法精度に優れた鋳鉄部品です。CAEによるシミュレーション技術を駆使したニアネットシェイプで自動車の足回りの薄肉・軽量化に貢献しています。



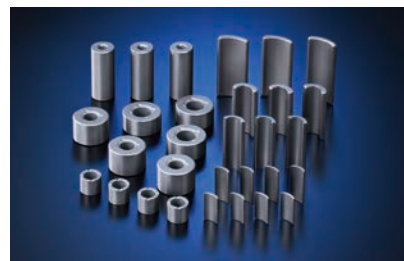
耐熱鋳造部品ハーキュナイト® シリーズ
エキゾーストマニホールドやタービンハウジングなど、耐熱性・耐酸化性が求められる自動車の排気系部品に使用され、自動車の環境性能向上に貢献しています。

磁性材料・ パワーエレクトロニクス

- 磁性材料
- パワーエレクトロニクス



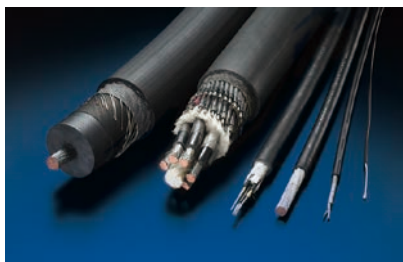
ネオジム磁石 NEOMAX® シリーズ
高い性能と耐熱性を低重希土類組成で実現した製品をラインナップし、自動車、産業機械、家電などの小型・軽量化、高出力化、高効率化に貢献しています。



フェライト磁石 NMF® シリーズ
酸化鉄を主成分としたコストパフォーマンスに優れた磁石です。高性能材 NMF-15 シリーズまでラインナップを揃え、自動車電装用モーターなど、機器の小型・軽量化に貢献しています。

電線材料

- 電線
- 自動車部品

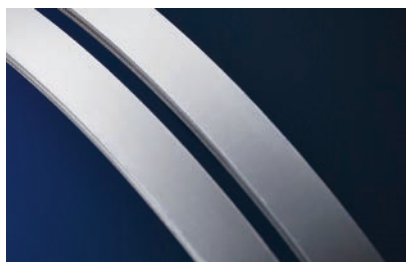


鉄道車両用電線・ケーブル
新幹線をはじめ、国内外の数多くの鉄道車両の運転室内や床下、車体間の配線材などとして電気や信号を伝達し、鉄道インフラを支えています。



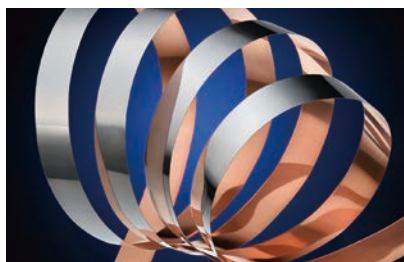
医療用極細ケーブル・加工品
屈曲性・可とう性・電気特性に優れた極細ケーブル・加工品を超音波診断装置・内視鏡等に供給し、取り扱い易さ・画像高精細化を実現することで、医療機器発展に貢献しています。

PRODUCTS OF PROTERIAL GROUP



CVTベルト材

溶解・冷間圧延技術により、破損の原因となる非金属介在物を制御し、疲労強度に優れたCVTベルト材を提供しています。



クラッド材

クラッド材は、異種金属を貼り合わせた複合金属材料です。多彩な金属を組み合わせることで、単一金属では得られない、優れた特性を発現します。



鉄鋼圧延用ロール

高熱の鋼塊・鉄塊を押し延ばす圧延ロールです。鉄鋼用、非鉄金属用、非金属用など、さまざまな圧延用ロールをお届けしています。



マスフローコントローラ(Aera®・SAM®)

蒸気圧の低い新材料用に高温用のマスフローコントローラもラインナップし、半導体製造の新規プロセスの実現に貢献します。



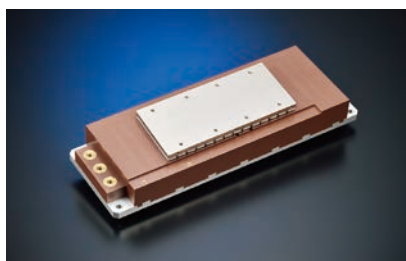
パルプ類

マレプルバルブをはじめ、各種バルブを品揃えしています。セグメントボールバルブは、偏心構造でポケット部がなく、スラリー状流体に好適です。



積層造形用金属粉末及び積層造形品

化学プラントや半導体分野に向け高耐食・高強度・高融点材料などの材料開発を行っています。また、材料提供に留まらず、受託造形サービスまでの材料活用方法を提案いたします。



リアモータ

NEOMAX® を使用した有鉄心リアACモータです。可動部の軽量化を追求し、可動磁石式を採用。コアレスリアモータに匹敵する加速性と有鉄心ならではの高推力を兼ね備えています。



窒化ケイ素(Si₃N₄)基板

EVや鉄道車両、産業機器に搭載されるパワーモジュール用の高熱伝導の放熱基板です。冷却機構の小型化、低コスト化に貢献します。



ナノ結晶軟磁性材料 ファインメット®

世界初のナノ結晶軟磁性材料です。損失が小さく、各種機器の省エネ化、小型・軽量化、高機能化、低ノイズ化に貢献しています。



ロボット用電線・ケーブル

プロテリアル独自の薄肉成型技術を活かして、優れた耐屈曲・捻回特性を有する細径の制御・信号・給電用ケーブルを提供しています。ロボットやケーブルベアの機内を省スペース化し、軽量化を実現します。



高効率モータ用マグネットワイヤ

ハイブリッド自動車の駆動モーターや産業用のサーボモーター等に採用されており、環境負荷低減や省エネルギーに貢献しています。



電動パーキングブレーキ用ハーネス

耐屈曲性や耐久性に優れ、パーキングブレーキの電動化を実現。車体内の省スペース化や自動車の安全性、利便性の向上に寄与します。

日刊工業新聞社

“超”モノづくり部品大賞 日本力(にっぽんぶらんど)賞 2021.10

- 受賞案件：医療用シリコンケーブル「SiMED®(シルメッド)」
- 受賞者：日立金属株式会社(受賞当時)
- 概要：従来の医療用のシリコンケーブルは、耐薬品性に優れている反面、表面の粘着性によって生じる埃の付着、医師・看護師の取扱性悪化等が課題でした。本開発品は、ケーブル表皮に独自の表面処理を施すことによってシリコン特有の粘着性の問題を解消し、高い滑り性を実現しました。ケーブル表面を消毒する薬品への高い耐性を持ち、高圧高温蒸気滅菌(オートクレーブ)なども適用することができます。



医療用シリコンケーブル「SiMED®」



贈賞式

公益社団法人 精密工学会

第17回「精密工学会論文賞」 2021.03

- 受賞論文：高温環境下におけるコーティングの応力生成・緩和に及ぼす組織変化の影響
- 受賞者：小関 秀峰 他



一般社団法人 溶接学会

溶接学会 秋季講演大会 優秀研究発表賞 2021.04

- 受賞案件：TEM-PED を用いた活性銀ろう / Si₃N₄ 界面における微構造解析
- 受賞者：能川 玄也, 高野 俊, 沖代 賢次 他



Si₃N₄ 窒化ケイ素基板

一般社団法人 日本粉体工業技術協会

第35回 粉体工業功績者 2021.05

- 受賞者：中原 康次

公益財団法人 工作機械技術振興財団

工作機械技術振興賞・奨励賞 2021.06

- 受賞案件：金属 AM 用耐食 Ni 基合金の造形特性に関する研究
- 受賞者：牛 晶, 小関 秀峰, 桑原 孝介 他



3D プリンター用金属粉末「ADMUSTER®-C21P」

一般財団法人 FA 財団

2021 年度「論文賞」 2021.10

- 受賞案件：鉄道車両用電線
- 受賞者：加賀 雅文, 藤本 憲一朗



鉄道車両用電線

一般社団法人 表面技術協会

学生優秀講演賞 2021.11

- 受賞案件：アンモニウム塩を添加したアルミニウムめっき液の分極挙動
- 受賞者：澤 裕馬(長岡技術科学大学), 岡本 篤志, 松田 純一(プロテリアル)

プロテリアル技報 Vol.38

発行日：2023年1月

発行元：株式会社プロテリアル

〒135-0061 東京都江東区豊洲5-6-36 豊洲プライムスクエア

Tel: 0120-603-303 (フリーコール)

発行人：村上 元

編集：株式会社プロテリアル 技術開発本部 グローバル技術革新センター GRIT 株式会社 東京映画社

禁無断転載

本誌の内容は、ホームページにも掲載されております。

https://www.proterial.com/rad/rad01_2023.html



株式会社プロテリアル

<https://www.proterial.com>