

新材料の開発・特性評価に関する研究（新材料研究会）

Studies on the Development and Evaluation of Advanced Materials
(Society for Advanced Materials)

主任研究員：渡邊碩志

分担研究員：川島成平 式田昌弘 田中武雄 辻野啓一 松本弘司 山田 修
入澤 毅 岡純一郎 澤井 猛 能瀬春雄 平野明彦 吉川浩美

今年度の研究会は、昨年度と同様に4回開催することが出来た。日時と講演者と講演題目は次のとおりである。

- | | | | |
|-----|--------|-------|-------------------------------------|
| 第1回 | 4月25日 | 吉川浩美氏 | 「新合金化プロセスによる材料開発」 |
| 第2回 | 7月4日 | 岡純一郎氏 | 「防錆・防食のための溶射とは」 |
| 第3回 | 10月3日 | 澤井 猛氏 | 「粉末焼結体データベースとそのネットワーク環境について」 |
| 第4回 | 11月28日 | 能瀬春雄氏 | 「金属系新素材データベースを用いた粉末焼結体の強度特性の解析について」 |

新材料の開発・特性評価に関する研究は、5年目を迎え活発な研究活動が行われている。各分担研究については、それぞれの報告を参照下さい。（渡邊碩志）

金属系粉末焼結体のデータベース構築および
機械的特性の解析に関する研究
能瀬春雄 入澤 毅 澤井 猛 (工学部)
平野明彦 (短期大学部)

材料の有効利用には材料の特性を知ることが必要不可欠の条件である。一般的には材料の特性を知るために実験を行い、ハンドブックや各種文献を参照し必要なデータを得ることが多い。しかし、このような作業には多くの時間と労力を必要とする。また、収集したデータの信頼性についても検討する必要がある。このような過程において、これまで蓄えられたデータを電算機によって検索・利用できるシステムがあれば、材料を研究・開発する上で極めて効率となる。さらに、材料の強度を統計的に処理できるようになり、信頼性の向上が期待できる。このような目的から近年、数多くのファクトデータベースが構築されている。

上述の観点から、大阪科学技術センター附属ニューマテリアルセンターにおいても形状記憶合金、セラミックス、粉末焼結体などの「新素材データベース」を構築しつつある。我々はこの中の粉末焼結体データベース大阪産業大学部会に所属し、粉末焼結体データベースの構築に携わっている。

粉末焼結法は、機械加工に比べて製造工程を省略できることから、大量生産によるコスト低減を目的として開発が進められている。また、材料特性の向上、難加工材料の製造方法として近年注目を集め、多くの研究が行われ報告されている。しかし、粉末焼結体は粉末の製造、成形、焼結、熱処理などの焼結過程が基準化されておらず、その過程が複雑で非常に幅広いために、得られた焼結体の物理的・機械的特性が焼結方法によっては同一素材においても変化する。このように、粉末焼結体は実用化および信頼性を確立するための重要な強度特性を基準化する十分な統一的データが公開されるに至っていないのが現状である。粉末焼結体の強度特性を基準化するためには、まず入手可能な情報から、強度特性を抽出し正確に把握していくことが課題となる。

粉末焼結体の特性は素材の状態、製造履歴に大きく依存することから、正確な特性評価を行うためには多岐にわたるバックグラウンドデータに関する情報を十分に整理して収集することが必要となる。そこで、粉末焼結体データベースに収録するデータは、収録データが希薄になるのを避けるために、学協会誌に掲載された論文の機械的特性（硬度、静強度、疲労強度、破壊靱性値、疲労き裂進展特性およびクリープ特性など）に関するものとした。

まず、バックグラウンドデータから諸特性までを網羅した金属系粉末焼結材データベースを構築することを目的として、機械的特性の記載のある論文を抽出し、これらの諸特性と使用粉末の材種、粉末製造方法、焼結過程およびデータ提供者、を併せて収録するためのフォーマットを作成した。

抽出した論文は出展・データ提供者（筆頭著者、論文タイトル、記載雑誌名など）、基礎データ（使用粉末の種類・製造方法、焼結条件、焼結体の化学成分など）および特性デ

ータ（物理的特性・機械的特性）を一つの流れとなるよう、シリーズに分解・整理した後収録した。

一次データは、作製したフォーマット用紙への書き下ろしおよびコーディングを行い収録したが、その過程で少なからぬ件数の記入ミスが認められ、これらの修正も平行して行った。記入ミスのチェックおよび修正は、記入用紙と打ち出しリストとを対応させながらチェックし、再びコーディングするために多くの時間を要することになる。そこで、今後予定している二次データの収録は記入フォーマットへのデータ入力をキーボードから直接行えるようにし、さらにエラーチェックもモニター上で行えるよう、入力方法を変更するためのシステムを開発しつつある。これにより、一次データの収録の際に多くの時間を費やしたエラーチェックは大幅に短縮できるものと思われる。（担当澤井）

現在、一次データベースへの入力を終了し、これを基に大阪科学技術センタ附属ニューマテリアルセンターでは、粉末焼結体データベース集の刊行作業に取りかかっている。産大部会ではデータ集の記載形式および添付グラフの作成などに携わっており、早期の刊行に向けて作業を行っている。出版予定のデータ集の収録論文数は150論文にのぼり、そのシリーズ数は1484になる。収録したシリーズの内訳は表1に示すように主なものは鉄系713、アルミニウム系472、チタニウム系127、銅系66、ニッケル系52その他の系で54シリーズである。

今後、この粉末焼結体データベースを用いて、収録データ数の多い鉄系粉末焼結体の静強度特性および疲労強度について解析を進める。今年度は、粉末焼結体データベースから鉄系焼結体の静強度および疲労強度データを抽出し、二次データベースを作成し強度間の関係について解析を進めていきたい。（担当：能瀬、入澤、平野）

Table 1 Number of series of alloys in the “Database for Mechanical Properties of P/M alloy”.

(Total series number=1484)

Fe alloy	Al alloy	Ti alloy	Cu alloy	Ni alloy
713	472	127	66	52
Co alloy	Zn alloy	Mg alloy	Zr alloy	WC-Co
18	10	7	2	17

新材料の力学的特性評価 川島成平（短期大学 自動車工業科）

研究の必要性および目的

新しい材料の開発または開発過程において、開発意図の充足性を評価するには、その新材料の特性評価を行う必要が生じる。材料特性評価は意図される利用環境によって、物理的特性、化学的特性、機能特性など広範囲の特性について評価しなければならないが、機械工業などの産業界における新材料では力学的特性およびそれに付随する機能の評価が重要である。しかし、新材料に対しては従来の材料に対する特性評価方法がそのまま適用できないことも多い。

そこで新材料の力学的特性評価方法を検討し、必要ならば評価方法を開発し、新材料の力学的特性評価を遂行するのが、本研究の目的である。

分担研究課題の中間報告

新材料の開発の目的は、従来の材料に替わっての利用のみならず、新機能をもつ材料としての利用可能性の評価も重要である。新材料の力学的特性を評価するにも、従来の材料に対し確立されている実験的方法が有効である場合もある。しかし、実験条件は極めて多様なものになるため、実験的手法とともに、シミュレーション手法による評価を併用することが適当であると考えられる。そこで本分担研究では、本年度は昨年度に続いておもにシミュレーション手法の開発とその評価を行った。

シミュレーション手法には安定確実性、汎用性、高速性、簡便さなどの他、その手法のもつ機能としては、力学的実験との併用を考えれば接触問題に対応した機能を備えていなければならない。この考えにたって、シミュレーションに供される各種計算力学的手法について調査研究を行い、各手法の特性、長短所についてまとめたのち、接触問題解析用手法および併用手法を開発した。分担者はこれまでいくつかの接触問題のための結合モデルとその定式を提案してきたが、その結果、新材料の力学的特性評価のため、基礎として利用する計算力学手法としては、有限要素法、境界要素法が安定確実性、利用技術すなわちノウハウの産業界での蓄積も多く、優位である。剛体-ばねモデル法は強塑性問題など特別な解析に限る方がよいと考えられる。

これらのことを踏まえて、さらに高温下での材料の機能解析が行えるように、開発した計算力学手法のうち有限要素法簡易接合要素の定式に、熱変形解析への対応機能を付加し、機能設計解析にも用いられる接触問題解析手法を提案した。

プラズマ溶射による金属材料へのセラミックス被覆に関する研究 松本弘司（工学部）

チタニウムは、軽量かつ高強度という特性を有し、しかも耐食性に優れているので、主として航空宇宙産業や化学工業の分野で大量に使用されている。しかし、一般にチタニウムは摩擦係数が大きく、しゅう動部や他の金属との接触部に適用する場合焼付きなどの問題を生じる。したがって、このような場合にはチタニウムの表面改善、あるいは耐摩耗性に優れた材料の表面被覆を施す必要がある。

耐摩耗性向上を目的としたセラミックスの被覆は、プラズマ溶射法の出現により容易に行えるようになったが、金属セラミックスを溶射した場合、溶射皮膜の密着強度の改善は不可欠な課題である。さらに、現在までチタニウムのセラミックス溶射の適用例はほとんど見られない。

本研究では、比較的安価でしかも高硬度（HV=1500）の耐摩耗用セラミックスとして広く知られている Al_2O_3 あるいは Al_2O_3/TiO_2 複合材をチタニウムに溶射して、まず溶射したままのセラミックスの急冷凝固組織を熱処理することによって分解挙動を検討し、つづいてチタニウムと溶射皮膜の密着強度を調べ、密着強度向上の支配因子を明らかにすることを目的とした。

これまで得られた結果を要約すると、(1) 溶射した Al_2O_3 の急冷凝固相は $\alpha-Al_2O_3$ と $\gamma-Al_2O_3$ からなり、950℃の熱処理で $\gamma-Al_2O_3$ が $\delta-Al_2O_3$ へと変態する。(2) Al_2O_3/TiO_2 の場合は、前述の相に加えて、 TiO_2 (Brookite) および $Ti_2O_3 \cdot TiO_2$ (Anosovite) からなるが、950℃の熱処理で $\gamma-Al_2O_3$ 、 TiO_2 (Brookite)、 $Ti_2O_3 \cdot TiO_2$ (Anosovite) が消失し、 Al_2TiO_5 と Magnelli 相が出現する。(3) 950℃の熱処理では、種々の相の出現に伴い容積膨張が生じ、亀裂が発生するので、密着強度が著しく低下する。(4) 850℃程度の熱処理では、相の構成は溶射したままほとんど変わらず、また基材に接する溶射皮膜が Al_2O_3 系の場合は、皮膜中の Al が基材のチタニウムへ拡散して合金を形成するため、密着強度が向上する。

Ti-Ni, Cr, Ni-Ti などの燃焼合成 岡純一郎（工学部）

分担研究課題の中間報告：

前年度から開始した重点項目の一つである新しい燃焼合成用低圧反応容器の設計が平成6年11月に終了し、平成7年2月に納入された。平成7年4月より反応容器（内径 400φ、高さ 600mm）の設定・調整を行い、平成7年8月より本格的な稼働状態となったので、NiTi を始めとする金属間化合物の大型形状品の合成同時鑄造を行った。

熱力学計算より最も断熱燃焼温度の高かった $2NiO+3Ti=2NiTi+TiO_2$ ($T_{ad}=2693K$, $\Delta H_f=$

199.5kJ/mol)の反応式に従って、テルミット型燃焼合成を試みた。この時には、すべての生成物が熔融状態を経て凝固すると考えられる。原料としてNiO:Ti = 2 : 3のモル比で混合した後、カーボン製反応容器に充填(相対密度で約50%)した。低圧反応容器内にセットして真空引きを行い、不活性雰囲気へガス置換した後、混合粉末の上面をアーク放電で加熱して着火した。着火後は、反応が連鎖的に進行するため、すぐに放電を停止した。燃焼波は下方向に向かって伝播し、着火から数秒後に容器全体が灼熱する様子が観察された。自然冷却の後、取り出した試料は完全に分離した二相からなる緻密な生成物が得られた。X線解析の結果、下部の金属色凝固体はNiTi単一相より成っており、原料は完全に化合物に転換していた。この円柱状NiTi試料(直径26mm、長さ50mm)の試料表面は比較的平滑であった。EDXによる定量分析の結果、平均でNi_{0.548}Ti_{0.452}組成となっており、不定比化合物であった。上部の黄金色凝固体は、広い組成域を有するTi_{1+x}O₂となっており、酸素原子に対して過剰のTiと反応したため、一方のNiTi側でNiTi_{1+x}とならざるをえなかったためであると思われる。このことより化学量論助成のNiTiを合成するためには原料をNiO:Ti = 2 : 3より過剰にしなければならないことがわかった。また、この際の定性的な反応機構は以下のようにになると推察された。すなわち、原料混合粉末の上面一端を強熱着火して反応を励起すると、まずTiの酸化燃焼反応によりTiO₂を合成しながら反応温度が急激に上昇する。NiOから還元されたNiは、原料のTiと反応して熱力学的に安定なNiTiを高速合成しながら、燃焼波が下端まで連鎖的に進行したと考えられる。その後あるいは燃焼面の通過直後において、燃焼温度が両者の融点より高い間に生成物溶融体がそれぞれの比重差(NiTiの方がTiO₂より大きい)によって二相に分離すると考えれば、実験結果を良く説明できる。どの時点で二相に分離するかは、現在実験を行い検討中である。

鋳鉄の種々の負荷条件下における強度特性に関する研究

式田昌弘(工学部)

鋳鉄は一般の鋼に比べて融点が300度余りも低いため、通常に使用できる最高温度は500°C程度と言われている。このため、鋳鉄の高温域における強度特性については余り知られていないのが現状であるが、今後において鋳鉄の高品質化が進むにつれ、高温域での使用頻度が増すと予測されることから、高温での強度特性を明らかにすることは重要である。

鋳鉄の種々の負荷条件下における強度特性に関する研究の一環として、本年度は黒鉛形状が片状、バーミキュラ、球状である3種類のフェライト基地鋳鉄(以下、FC、CV、FCDと記す)について室温および300~550°Cまでの高温域における静的引張試験を実施し、引張特性におよぼす黒鉛形状と温度変化の影響を調べて、それらに対する考察を行った。その結果、引張特性に対する温度の影響はFCDが最も大きく、次いでCV、FCの順となることがわかった。すなわち、引張強さと温度との関係では、FCにおいては500

℃までは引張強さの低下は小さく、550℃になって低下傾向が大きくなる。また、C Vでは450℃までは徐々に低下し、500℃から急に低下割合が大きくなる。これに対して、F C Dにおいては400℃から顕著な低下傾向が現れ、550℃のもとではC Vの値に接近することがわかった。引張強さと共に材料の機械的性質を代表するのが伸び（破断伸び）であり、三種類の鋳鉄の伸びと温度との関係を調べたところ、F CとC Vにおいては温度上昇に伴って伸びは漸増するものの、温度変化による影響は小さい。これに対して、F C Dでは温度の影響は大きく、室温から400℃までは急減して400℃で最小値となるが、その後は一転して急増し、550℃で最大の伸びを示した。すなわち、室温のもとでは延性的であった材料が温度の上昇に伴って次第に脆性的になり、400℃で脆性のピークに達した後、500℃以上で再び延性を回復する材質の大きな変化はF C Dのみに見られる特異な現象であった。そこで、この現象を明らかにするため、S E Mによる破面観察を行ったところ、F C Dについては400℃の温度域において粒界脆性破面が多く観察された。したがって、F C Dの400℃近傍における脆性挙動は特定の温度条件のもとで発生する粒界破壊に起因することが明らかになった。F C Dにおいて、400℃近傍で粒界破壊が発生するのは、それらの温度条件下で粒界を脆弱化させる元素（たとえば磷・Pなど）の集積が起ること、および黒鉛部の応力集中による黒鉛周辺の塑性変形の増大によって変形の不均一分布に基づくすべりが発生し、そのため黒鉛を核とする粒界破壊が生ずると考えられる。

他の機械的性質と温度との関係では、0.2%耐力と絞りと共に引張強さと伸びに近い挙動を示したものの、温度による変化の程度は小さかった。また、ヤング率はF C Dにおいては温度による低下は比較的小さく、C V、F Cの順に温度の影響が大きくなった。ビッカース硬度も温度の影響をうけて低下したが、その傾向はF C Dにおいて強く現れた。

メカニカルアロイング等のプロセスによる新材料の開発

田中武雄（工学部）

1. 研究の必要性および目的

熱エネルギーに依存したこれまでの合金化手法とは異なり、メカニカルアロイングは機械的エネルギーによる非平衡相の形成が容易であることから新材料開発のための有力な手段として注目されている。しかしながら、その合金化メカニズムについては未だ十分に明らかにはされておらず、機械的作用がどのような過程を経て異種元素同士を拡散・結合させるかなど不明な点が多い。本研究では、合金化プロセスに最も密接に関連すると考えられる欠陥の挙動に関する知見を得ることを目的とし、欠陥の存在に依存して発生するT L (Thermoluminescence)及びTSEE(Thermally Stimulated Exoelectron Emission)現象を調べることとした。

2. 分担研究課題の中間報告

T L及びTSEE現象が観測されやすい粉末試料として α -Al₂O₃（純度;99.99%）及びCaF₂（純度;99.99%）をMG(Mechanical Grinding)に供した。それぞれの粉末試料をめのう製ボールミル（純度;99.9%SiO₂）を使用してMGし、MG処理時間に伴う結晶粒径変化及びT L/TSEE グロー曲線を測定した。なお、T L/TSEE は、As-MGed 状態の試料をペレット状に圧粉成形してX線(Cu-K α)を30min 間照射して励起した後、室温から900Kの範囲(昇温速度;20K/min)で測定した。その結果、以下のことが明らかになった。

α -Al₂O₃の場合には約50h、CaF₂の場合には約10hのMG処理により20nm前後の1次結晶粒径が得られた。両者とも、As-MGed 状態の試料についてはT Lはほとんど観測されず、TSEEのみが観測された。そのTSEEグロー強度はMG時間に伴って一旦増加するが、長時間MGで消滅する傾向を示した。一般には粉碎による表面積の増大に伴い空気中のH₂Oなどの吸着量が増加すると考えられることから、MG処理時間が長いほどTSEEは増加すると予測される。しかしながら、本研究結果からは、長時間MGを行った場合には粉末の総表面積に対する表面層近くの欠陥の相対量が減少するためTSEE放射量が減少したと考えられる。一方、不純物として0.06wt%Tb₂O₃を添加したCaF₂は、1473Kでの熱処理した後、強いT L強度を示した。このT L強度は無処理の場合よりもMG処理を行った場合の方が高く、900Kまでの繰り返し加熱によるフェーディングは少なかった。このことから、粒径が小さいほどCaF₂粒子へのT bイオンの拡散が容易となり、不純物中心(欠陥)をより多くつくったものと推察される。

薄膜機能素子に関する研究

辻野啓一(短期大学部)

1. 研究の必要性および目的

固体電解質型燃料電池(SOFC)は第3世代の燃料電池と分類され、第1、2世代のリン酸型(PAFC)、熔融炭酸塩型(MCFC)と比較し、燃料ガスの改質器やCO変換器を必要とせず、エネルギー変換効率もこれらの中で最も高く実用化にむけての研究が進められている。

第3世代燃料電池の本格的な実用化への解決すべき課題は、基板に関するもの、電極材料および構造に関するもの、電解質膜等の選択と質の改善に関するものと多く残されている。前回の中間報告においてはMOCVDにおける、YSZ膜の生成条件とYの濃度の関係等について報告したが今回は、気体透過性の多孔質のジルコニア基板上にYSZ膜を生成し燃料電池素子を作成することができたので報告する。

2. 中間報告

YSZ膜をPLASMA assisted MOCVD法により安定した形成法が確立し、燃料電池素子の作成が可能になった。今回は素子の作成条件等について報告する。

1. 基板

東ソー製ジルコニア粉末TZ-8Yを整形後、500kgf/cm²の圧力でCIPし1200℃で30分間焼結したもの（焼結後直径30mmの円柱）を、厚さ1-2mm程度に切り出して使用した。本基板の空孔率は約30%である。

2. 基板上にRFスパッタによりPtの下部電極を形成した。

3. さらに以下のような条件でYSZ膜を生成した。

材料 : A : Zr(DPM)₄、B : Y(DPM)₃

ただし DPMは dipivaloylmethanato

エヴァポレータ温度 : A : 220℃、B : 130℃

CVDの種類 : PLASMA assisted MOCVD

高周波入力 : 80W

キャリアガスおよび流量 : アルゴン、A : 100SCCM、 B : 3SCCM

混合ガスおよび流量 : 酸素、30SCCM

基板温度 : 300℃

YSZ膜の厚さ : 約10μm

4. 上部電極として、Ptペーストを塗布しこの電極を1200℃で焼結した。

なお、作成法の詳細および素子の特性に関しては別に報告する。

新材料の熱物性評価

渡邊碩志（教養部）

- (1) 昨年度に引き続き、金属酸化物 (MnO, CoO, NiO)の熱拡散率、熱伝導率、熱膨張率を100Kから570Kの温度領域で調べた。磁気転移に伴う温度依存性の変化が明らかになった。
- (2) 次に、ウスタイトFe_{1-x}O (x < 0.043)の試料を合成するために、酸素分圧制御炉の製作をおこなった。次年度は、水素ガスと炭酸ガスの混合装置を取り付けて、高温において酸素分圧をコントロール出来るようにする予定である。
- (3) 室温から 700℃までの温度領域における温度校正法の検討を行った。NiOのネール温度(523K)、Niのキュリー温度(631K)およびSiO₂のα-β転移温度(846K)が使えることが分かった。

燃焼合成法によるセラミックアロイの作成－（Ⅲ）基礎実験 山田 修（教養部）

専門誌に論文掲載

著者名；O. Yamada

論文名；Thermite Type Combustion Synthesis and Direct Casting of Intermetallic Compounds and Super Alloys

誌名；鑄物 第67巻(1995) 第10号

Summary

A new process has been developed by combining the improved thermite reaction and the combustion synthesis reaction. The process enables intermetallic compounds such as Ni-Ti, Ni-Al, and super alloys to be produced from mixed reactants of metal oxide and metal powders without external heat supply. The reaction temperature can be varied arbitrarily to the appropriate temperature for casting and /or powder synthesis by changing the mixing ratio of the reactants. When the reaction temperature exceeds the melting points of the products, the molten intermetallic compounds and super alloys are separated from the by-products (oxide ceramics) due to density difference, and casted simultaneously into the graphite mold.

新合金化プロセスによる材料開発 吉川浩美（短期大学部）

1. 研究の必要性および目的

近年、材料開発のための合金化プロセスとしてMelt Quench, CVD, PVD, IVDなど多くの手法が用いられている。本研究では、熱エネルギーに依存することなく機械的エネルギーだけで合金化を達成できるMA(Mechanical Alloying)法をとりあげた。材料開発を行う上で、MAプロセス中に生じる材料の構造変化を調べることは非常に重要な問題であることから、本年度は純元素粉末材料について生じる構造変化を調べることにした。

2. 分担研究課題の中間報告

ステンレス鋼製ボールミルを使用し、黒鉛（純度；99.9%、粒径；5 μ m）のMG(Mechanical Grinding)を行った。所定のMG処理時間後に採取した粉末試料について、X線回折及び透過型電子顕微鏡により結晶構造変化を調べた。さらに、X線マイクロアナライザー(EPMA)を用いてC-K α XES(X-ray Emission-band Spectroscopy)の2次スペクトルを測定し、アモルファス炭素、i-Diamond薄膜、ダイヤモンドのMG粉末、高配向性黒鉛などの

炭素材料によるC-K α XESスペクトルと比較した。また、これらのC-K α XESスペクトルについて、分子軌道計算法の一つであるDV-X α 法を用いて得られた理論スペクトルと比較し、MG過程の黒鉛における炭素原子の電子状態変化に関する検討を行った。その結果、以下のことが明らかにされた。

MGを100～数100時間行った黒鉛粉末のC-K α XESスペクトルはカーボンブラックなどのアモルファス炭素とほぼ同一のスペクトルを示した。しかしながら、その構造は数nmサイズのMCG(Micro-Crystalline Graphite) から成っており、スペクトルのプロファイルは高配向性黒鉛の場合の σ 結合成分と π 結合成分との比を1:1として得られた理論スペクトルと一致した。さらにMGを続けた1000～2000時間後には、黒鉛による sp^2 軌道が sp^3 軌道に変化したことを示唆するC-K α XESスペクトルが得られた。また、その XESスペクトルは、MG 100時間後の MCGによるスペクトルと i-Diamond薄膜によるスペクトルとを合成して得られたスペクトルとよく一致した。本研究結果から、機械的合金化プロセスに用いられるボールミリングが黒鉛の炭素原子の電子状態をEnergizeすると考えられる。