

## 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：松本弘司 式田昌弘 田中武雄 岡純一郎 山田修  
平野明彦 吉川浩美 中平保雄 才原 篤

今年度は分担研究員の出入りがかなりあった。川島成平氏と辻野啓一氏が、それぞれ、中平保雄氏と才原篤氏と交替した。また、国内留学のため入澤毅、澤井猛、能勢春雄の3氏は、今年度のみ退会した。

今年度の研究会は、例年に無く低調で次の2回だけであった。

第1回 4月23日 田中武雄氏 「MG粉末のTLおよびTSEEによる欠陥評価」

第2回 6月27日 山田 修氏 「テルミット型燃焼合成の現状と将来について」

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）

### 高速フレイム溶射による高炭素高クロム鉄合金溶射皮膜の機械的性質に及ぼすHIP処理の影響 松本弘司（工学部）

溶射皮膜は溶射粒子の積層によって形成され、基材と溶射粒子間あるいは溶射粒子間相互の結合力が低いことが知られている。また、皮膜内には塊状の気孔、粒子間の間隙、き裂などの欠陥が存在する。このような欠陥を有する皮膜を改善するために皮膜の後熱処理が行われている。処理方法の一つに比較的新しいHIP処理がある。このHIP処理は加熱、高圧で行われるので、溶射粒子の塑性変形により気孔や間隙が押しつぶされると同時に粒子相互の拡散が促進され、ち密で粒子間結合力の強い皮膜を得ることができる。

本研究では、高速フレイム溶射装置の一つであるJガンを用いて高炭素高クロム鉄合金溶射皮膜を作製し、得られた皮膜の特性を調べるとともに、皮膜の機械的性質に及ぼすHIP処理および真空中での熱処理の効果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) 皮膜内には直径が約26 $\mu$ m以上の溶射粒子が未溶融粒子として存在し、未溶融粒子と溶融粒子が混在した組織となる。皮膜の構成相はフェライト、オーステナイト、 $M_3C$  および

M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>型炭化物および非晶質相からなる。非晶質相は溶融粒子内に存在する。

2) 皮膜に873KでHIP 処理あるいは真空中での熱処理を施すと、非晶質相が分解し、ε炭化物、α相、微細なフェライトおよびM<sub>3</sub>C炭化物となる。これ以上の温度ではこれらの相は粗大化する。

3) 溶射したままの皮膜のマイクロビッカース硬さは約660HVであるが、これに真空中で熱処理を施すと873Kで800HVの最高硬さとなる。HIP 処理皮膜の硬さは1173Kで1044HVの最高値に達する。

4) 基板からはがした溶射皮膜のみの引張強さは、溶射したままの皮膜では200MPaである。真空中で熱処理したときにはこれより低い値をとるが、HIP 処理した場合には1273K で最大335MPaと向上する。

5) S45Cを相手材としたpin-on-disk 摩耗試験の結果、1073K 以上でHIP 処理した皮膜の比摩耗量は、溶射したままの皮膜のその10% 以下となり、HIP 処理皮膜は優れた耐摩耗性を有する。

6) 1273KでHIP処理を施した皮膜の高温ビッカース硬さは、1073Kでも600HV以上となり、高温特性に優れている。

## 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）

鋳鉄は複雑な形状の部品を容易に、しかも安価に作ることができるため、多くの機械部品に使用されている。戦後、球状黒鉛鋳鉄が開発されてから、鋳鉄は強度部材として多用されるようになった。鋳鉄の疲労強度研究は1980年代に入ってから活発に行われるようになったものの、その多くは高サイクル疲労に関するものであり、低サイクル疲労の研究は非常に少ない。近年、品質改良によって鋳鉄は一般の鋼に劣らない強度を有するようになったため、その疲労強度研究、特に低サイクル疲労研究の重要性が高まってきた。

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および球状のパーライト基地鋳鉄（以下において、FCおよびFCD と記す）について、室温および高温（450℃一定）のもとでの低サイクル疲労試験を実施し、得られた結果を整理した。実験結果によれば、疲労寿命に対する黒鉛形状の影響は明瞭に現われ、FCDはFCよりもかなり長寿命となった。その理由を考察するため、寿命の中間点における両材料のヒステリシスループおよび繰返し応力-ひずみ関係を調べたところ、FCDではそれらの曲線は引張側と圧縮側で原点に関して対称な形状をしているのに対し、FCでは引張側の応力が圧縮側のものよりかなり小さい値となっていることから、FCでは繰返しの早い時点において既に黒鉛先端を起点とする内部き裂が発生し、それが疲労寿命の低下に大きく関与していることが推測された。また、室温と高温における結果を比較すると、FCでは疲労寿命に対する温度の影響は非常に小さかったが、FCDにおいては高温の寿命は室温のそれよりも十分に短くなることがわかった。このことは、FCDにおいては高温条件下での粒界

破壊等によって基地の強度が大きく低下するのに対し、FCでは温度の影響よりも黒鉛形状の影響が優先するため、室温と高温の結果に差が生じないと考えられる。

塑性ひずみ成分と疲労寿命との関係をもとに、Manson-Coffin 則における材料定数  $\alpha$ 、C の値をFCおよびFCD に対して求めたところ、 $\alpha$  の値はFCD で若干大きくなるものの、他の金属材料と同様に  $\alpha = 0.5 \sim 0.6$  の間に収まって妥当な値となった。しかし、C の値は他の金属材料に比べて十分に小さく、特にFCではアルミ合金の場合（例えば、0.08）よりもさらに小さく、約0.02となった。他方、疲労寿命線図における全ひずみ範囲を弾性ひずみ成分と塑性ひずみ成分に分離して表わした場合、FCにおいては全寿命域にわたって弾性ひずみ成分が塑性ひずみ成分よりも大きな値となった。このことは、FCは疲労寿命が塑性ひずみ成分を基準にして表示されるManson-Coffin 則の適用には不向きであると考えられ、前述のようにFCでのC値が他の金属材料に比べてかなり小さいことと相まって、FCに対するManson-Coffin 則の適用は妥当でないと判断される。

## 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）

専門誌に論文掲載

著者名 ; T. Kaneyoshi, M. Motoyama and T. Tanaka

論文名 ; Structural Analysis of Ball-milled Graphite by Molecular Orbital Calculation

誌 名 ; Transactions of the Materials Research Society of Japan, Vol.20(1996), pp. 446-449.

概要

ステンレス鋼製ミルを用いて黒鉛をミリングし、粉碎される黒鉛の微細構造変化および炭素の電子状態を調べた。EPMAを用いて測定した粉碎黒鉛のC-K $\alpha$  XESスペクトルについては、Discrete-Variational(DV)Hartree-Fock-Slater(X $\alpha$ )分子軌道法により得られたC2p軌道電子の状態密度計算結果と比較した。その結果、1000時間までのミリングでは、黒鉛粉末は黒鉛構造を保ったまま微細化し、2000時間のミリングで黒鉛構造にdisorderが生じることが示唆された。

## AINの燃焼合成と反応解析 岡 純一郎（工学部）

分担研究課題の中間報告：

目的：AIN の燃焼合成に関する基礎的なデータと熱力学的解析から、高品位なAIN 粉末を得るための指針を得た。すなわちAIN の収率を上げるためには、原料AIに対する希釈剤の

AIN 量を減らすことである。この場合、断熱燃焼温度が上昇して分解領域での燃焼合成となる。実験結果から分解領域での燃焼合成は、残留AIが多くなる傾向にあることが判明した。よってAIN の高純度化からみれば、上記とは反対の断熱燃焼温度を低下させて非分解領域での燃焼合成が望ましい。収率を上げながら、しかも低温の非分解領域で燃焼合成するという、相反する2つの条件を満足する方策を見つける必要がある。また、AIN 粒子の微細化と粒径の均一化は高密度焼結体を得るための必要条件であり、熱伝導率の観点からは結晶化度の良好な粉末が望まれる点も考慮しなければならない。以上のような制約があるものの、平成8年度は主に「高AI比の出発原料（すなわち高収率）を用いて、残留AIを減少させる燃焼合成」の実験を行った。その一つとして、AI粒子中のN原子の拡散を速くして、残留AIを減らすという目的で、出発原料にAI-Mg 合金粉末を用いた場合の燃焼合成を行う。Mgを使用する根拠は、横浜国大の米屋グループがAIにアルカリ金属やアルカリ土類金属を入れた場合、N原子の拡散係数が大幅に上がる報告をしている。通常の炉加熱よりも高温反応である燃焼合成においては、さらにMg原子が動きやすくなりNの粒内拡散が

改善される結果、残留AIが減少して窒化率が上がるものと予想される。

AI-Mg 合金粉末の燃焼合成結果： $(1-X) \cdot [AI-Mg] + X \cdot [AIN] + 0.5(1-X) \cdot [N_2] = AIN$ の反応式において、希釈率 $X = 0.2 \sim 0.4$ の範囲では燃焼合成が起こったが、 $X = 0.5$ 以上では着火不可能であった。一方、Mgを含まないAI単粉末の燃焼合成では $X = 0 \sim 0.65$ の範囲で着火することを報告している。このことからMgを含むAI合金粉末を用いた時は、比較的高い燃焼温度を示す範囲でしか着火しない結果となった。また着火後の燃焼速度は、AI-Mg 合金粉末の方が、単粉末の時よりも遅くなった。横浜国大の米屋グループの結果とは異なっているが、燃焼合成ではMgがN原子拡散を促進する役目を果たさないことが分かった。このことは生成物の窒素量分析結果にも反映しており、希釈率 $X = 0.2 \sim 0.4$ の場合の生成物の窒素含有量は低い。特に $0.2 \sim 0.3$ 付近では窒化率が30%以下と異常に低下している。原因の一つとして、2500Kを越える高い燃焼温度の際に、Mgが気化・蒸発してAI中に残らないことが考えられる。いずれにしても燃焼合成にAI-Mg 合金粉末を用いた場合、良好なAIN 粉末を得られなかった。

#### 燃焼合成法によるセラミックアロイの作成—(4) 応用開発 山田 修 (教養部)

専門誌に論文掲載

著者名：山田 修

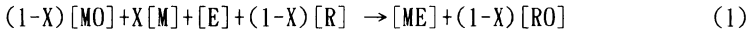
論文名：テルミット型燃焼合成の開発と鑄造への応用

誌名：鑄鍛造と熱処理 Vol.49 No.580(1996)

要約：

## 1. テルミット型燃焼合成法

化合物合成という視点からテルミット反応を見直し、(1)式に示されるテルミット型燃焼合成法を開発した。基本的には燃焼合成反応と、改良されたテルミット合成反応を組み合わせたものであるが、反応系全体の標準生成熱を自由に増減できる結果、任意の断熱燃焼温度に設定可能である。このため、今まで燃焼合成が困難な一部の金属間化合物や超耐熱合金も合成可能となった。なお、断熱燃焼温度は(1)式の量比Xによって変化させることができる。



## 2. 鑄造への応用

断熱燃焼温度計算結果から、以下の反応系において量比Xの小さい所では、複合生成物全体が溶融する高い反応温度に達することが判明した。このように生成物が溶融することは鑄造に必要な条件を満たす。

### 2-1 NiAl-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

鑄造および相分離に最適な温度となるX=0.55で実験を行った。原料として、モル比でNiO:Ni:Al=1.35:1.65:3.9となるよう秤量した後、乾式混合を行った。それらの混合粉末を、底部に穴(直径10mm)を開けたカーボン製反応容器(内径25mm、高さ60mm)に充填した後、混合粉末の上面をアーク放電で加熱して着火した。着火から数秒後に、溶融体がカーボン製容器の穴から落下し、下に置いた黒鉛型に流れ込んだ。上部の反応容器には黒色の凝固体が生成され、下部の黒鉛型には金属色の凝固体が、それぞれ完全に分離して得られた。X線分析より金属色凝固体はNiAl単一相よりなっており、原料であるNiOやNi、Alの残留は認められなかった。以上から、粘性の高い溶融Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は上部の反応容器中で固化したため黒鉛型に流れ込まず、溶融NiAlのみを鑄造することができた。微細な穴やクラック等は認められず、密度5.522g/cm<sup>3</sup>の緻密なペレット状の鑄造品が得られた。機械的特性としてビッカース硬度を測定した所、研磨面内ではほぼ一定値のHv=250±5kgf/mm<sup>2</sup>であり、均質な部材となっていた。

### 2-2 MoSi<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

今回のテルミット型燃焼合成という新しい高温化技術の開発によって、もしセラミック溶融体が容易に出現すれば、大幅な形成加工分野の進展が期待できる。その一つがセラミックキャストイングである。計算結果より0.60≤X≤0.70の範囲では生成物全体が溶融する断熱燃焼温度であった。実験の結果、下部の金属色凝固体と上部の黒色凝固体の分離した2相から成る生成物が得られた。X線回折より金属色凝固体はMoSi<sub>2</sub>単一相であり、黒色凝固体はMoSi<sub>2</sub>を含むAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と同定された。MoSi<sub>2</sub>溶融凝固体の内部組織を調べた所、不純物ガスが放出して出来たと思われる空洞が部分的に認められた。この原因と解決策については検討中である。

## 新材料の熱特性評価について 渡辺 碩志 (教養部)

昨年度に引き続き、金属酸化物の熱膨張率、熱拡散率、熱伝導率、比熱の磁気転移に伴う異常について調べた。

MnOでは、 $-155^{\circ}\text{C}$ 付近で熱膨張のやや大きな異常が見つかった。

NiOでは、 $250^{\circ}\text{C}$ 付近で熱膨張の異常が見つかった。

CoOでは、 $14^{\circ}\text{C}$ を境に熱膨張が逆転した。すなわち、低温側では負の熱膨張を示し高温側では正の熱膨張を示した。

MgOは、何の異常も示さなかった。

## 新素材データベースを用いた粉末焼結体の特性評価について 粉末焼結体の疲労特性評価について 平野 明彦 (短期大学部)

近年、構造物ならびに種々の機械部品の性能向上は、それらを構成する材料の性能向上が大きな役割を占めている。新素材として注目を集める材料には、超伝導合金、アモルファス合金、セラミックス、および形状記憶合金など種々のものがあり、実用に向けての研究が進められている。また、従来材の中にも制振材として用いられる鋳鉄、高強度化およびコストセービングを目的とした粉末焼結体など、今後の性能向上が見込まれる材料についても新素材として注目されている。しかしながら、これら各種新素材の強度特性は素材および製造履歴に大きく依存することから、実用に際しては強度特性を十分に把握する必要がある。

上述の現状を背景に、筆者らは現在大阪科学技術センター附属ニューマテリアルセンターの組織下で金属系新素材データベース・粉末焼結体編の構築に携わっており、これまでに収録したデータを基に、Database on Properties of Powder Metallurgical Materials (粉末焼結体強度特性データベース)の発刊を1997年4月に予定している。データ収録および修正などの作業は全て完了し、印刷製本作業の終了を待つばかりとなっている。本データベースは粉末焼結体の素材粉末、素材混合、焼結温度ならびに焼結圧力さらには焼結後の熱処理条件などの製造履歴の差異による強度特性を網羅したものであり、各種学協会誌に掲載された150論文より収録データに該当するものを抽出した。データベースの主構成はデータベースの概要より始まり、種々の材料種別の下それらの材料特性を一覧したインデックス(100ページ)、それらのデータを記述したデータ部分(1400ページ)、収録データをもとに再編集された参考図部分(149ページ)およびデータの出典となった論文の一覧(10ページ)よりなる。また、データベースとしてパーソナルコンピュータを用いたデータ検索に備え、テキスト形式のデータフロッピーならびにデータ検索のサンプルソ

フトウェアを添付している。

本データベースは、J I C S Tにて検索した1990年までの論文より収録したデータベースであり、近年の論文をもとにしたデータの収録とデータベースの刊行は今後の作業となる。また、データベースを用いた粉末焼結体強度特性の寿命評価について研究をさらに進めるためには、非鉄系の材種を中心により多くのデータ収録が望まれる。今後の予定はそれらデータの収録と第2巻の刊行に向けての作業が主となり、データの収録作業をより効率よく行うためにパーソナルコンピュータを用いた、データ入力作業システムの構築にもとりかかっている。

## 新合金化プロセスによる材料開発 吉川 浩美 (短期大学部)

専門誌に論文掲載

著者名：田中武雄、吉川浩美、兼吉高宏、元山宗之、石原慶一、新宮秀夫

論文名：ミリングによる黒鉛の構造変化

誌名：粉体および粉末冶金 第43巻 (1996) 第6号

概要

ステンレス鋼製ボールミルおよびめのう製ボールミルを使用し、黒鉛粉末のボールミリングを行った。所定のミリング処理時間後に採取した粉末試料について、透過型電子顕微鏡 (TEM) およびX線回折により結晶構造変化を調べた。さらに、炭素の2次特性X線 (C-K $\alpha$ ) スペクトル (XES) 測定を行った。なお、XES測定にはX線マイクロアナライザ (EPMA) を用いた。得られたC-K $\alpha$  XESスペクトルは、ダイヤモンド粉末、*i*-ダイヤモンド薄膜、アモルファス炭素粉末などと比較した。その結果、以下のことが明らかになった。

(1) ステンレス鋼製ミルを用いた場合、2000h ミリングで黒鉛を形成する炭素の $sp^2$  混成軌道電子が $sp^3$  混成軌道電子に変化したことを示唆するC-K $\alpha$  XESスペクトルが得られた。そのスペクトルはボールミルで粉碎したダイヤモンドによるC-K $\alpha$  XESスペクトルとよく一致した。5000h ミリングを行った後には、いったん粉碎された微細黒鉛粒子が凝集することにより形成したと考えられるオニオン状組織が形成した。

(2) めのう製ミルを用いた場合、黒鉛結晶が極めて微細に粉碎されることによって $2p$  軌道が狭くなることが示唆された。

# 固体電解質燃料電池の開発に関する研究 才原 篤・中平 保雄 (短期大学部)

## 題目

### 多孔質基板上へのプラズマCVD法によるYSZ薄膜の作成

1. 本報告において有機金属化合物として、安定性が高く昇華温度も適当なZirconium-Dipivaloylmethanato( $Zr(DPM)_4$ ) およびYttrium-Dipivaloylmethanato( $Y(DPM)_3$ )を使用し、プラズマMetal organic CVD (MOCVD) 法によりイットリア安定化ジルコニア膜 (YSZ膜) を多孔質基板上に生成した。その膜の構造的、組織的な特性についてXRD, ESCA等により測定を行った。また、この膜を用いて実際にセルを構成し、そのセルの開放端電圧を測定したので報告する。

2. 基板にはYSZ粉末 (東ソー株式会社製: TZ-8Y) を円柱形金型にて約5 MPaの圧力で成形し、約50 MPaでCIPした。大気中で1170°C、10分間焼成し、スライスして厚さを2 mmの円板とし、表面を研磨処理したものを基板とした。空孔率は50% である。

蒸発源となる有機金属化合物には $Zr(DPM)_4$ と $Y(DPM)_3$ (東ソーアクゾ社製) を使用した。これらの原料は各々の容器に入れ、異なる温度のオイルバス中で加熱した。キャリアガスにはアルゴンを用い、主に流量により膜の $ZrO_2$ と $Y_2O_3$ の組成を制御した。蒸発源から反応槽に至る配管は原料ガスの凝固を防ぐためオイルバスより20~50°Cに温度を上げて保温した。成膜中の炭素の残留量の減少と酸素の欠損を少なくする目的で酸素ガスを供給した。成膜速度、膜質等を考慮し基板温度は400 °Cに設定した。

3. 多孔質のYSZ基板上に微細構造の膜が観察でき、膜の断面はCVD特有の柱状に成長している。ESCAによる測定ではYSZ膜のピークはYSZ基板のピークと同じ位置に表れている。したがって、YSZ基板と同等な組成の膜が生成していると考えられる。

YSZ基板と生成したYSZ膜のXRDパターンを比較すると、YSZ基板の場合に比べピークの強度比が異なっているが各ピーク的位置はそれぞれ立方晶の回折角に表れる(111)、(200)、(311) および(411) 面で一致しており、立方晶の結晶構造を持ったYSZ膜であることを示している。

4. ① $Zr(DPM)_4$ と $Y(DPM)_3$ を材料として、YSZ膜を作成できた。②生成したYSZ膜は立方晶の結晶構造であった。③封孔のできる密着性のよいYSZ膜を多孔質な基板の上に形成できた。④生成した膜からセルを構成して、0.7 Vの開放端電圧が得られた。今後の課題としてセルの解析を行い、開放端電圧を理論値に近づける必要がある。