

## 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 武田昌弘 田中武雄 辻野啓一 松本弘司 山田 修

本研究会の組織は、新材料の開発グループと新材料の特性評価グループに分けられる。開発グループでは、田中研究員の「メカニカルアロイング法による金属の準安定相形成に関する基礎的研究」、辻野研究員の「CVD法による薄膜機能素子の作成」、松本研究員の「プラズマ溶射法による金属へのセラミックス被膜の作成」、山田研究員の「燃焼合成法による金属間化合物の作成」が進行中であり、評価グループでは、川島研究員の「シミュレーション法による新材料の力学的特性評価法の開発研究」、式田研究員の「鋳鉄の疲労強度特性の研究」、渡辺研究員の「新材料の熱物性に関する研究」が進行中である。平成5年度も、前年度に引き続き分担研究テーマに関する講演会と総合討論会を行なった。材料開発グループと特性評価グループとの密接な連携の確立は、本研究組織の第一の課題であるが、多種多様な機能性および構造用新材料を開発し、同時にそれぞれの新材料に適した特性評価法を開発するには、現在の研究員だけでは限界があるので、分担研究員を増やして人材の結集を計る必要がある。

各分担研究員が提起した内容は、次のとおりである。 (渡邊碩志)

**川島研究員：**新材料の力学的特性の評価のための手法を確立するために、差分法、有限要素法、境界要素法、剛体—ばねモデル法の4種類の手法についてそれぞれの有効性および有用性について調査研究を行った。さらに、新材料の力学的特性評価に有用な計算力学的手法の開発を行った。

**式田研究員：**黒鉛形状の異なる3種類の鋳鉄について、室温における低サイクル疲労強度試験と高サイクル疲労強度試験を実施して、疲労特性に対する黒鉛形状の影響を明らかにした。さらに、鋳鉄においても低サイクル疲労特性と高サイクル疲労特性との間に対応関係があることを明らかにした。

**田中研究員：** $\alpha$ -Feの粉末を用いてメカニカルアロイング法によって微細化したナノ結晶組織を作り、そのX線回折パターンとメスbauer吸収スペクトルを解析して、 $\alpha$ -Feの準安定相の超微細化組織の特徴を明らかにした。

**辻野研究員：**CVD法によってジルコニヤの薄膜を作成し、固体電解質(SOFC)の燃料電池の

基板材料として有用であることを明らかにした。さらに、良質のジルコニヤ膜を作成するには、キャリアガスに酸素ガスを混合させるのが有効であることを明らかにした。

**松本研究員：**プラズマ溶射法によりチタニウムにアルミナあるいはアルミナとチタニアの複合材を被覆させて、溶射被膜の熱処理による分解挙動及び密着強度の向上について調べた。

**山田研究員：**テルミット型燃焼合成法を開発して、適切な断熱燃焼温度域を設定することにより、金属間化合物の合成と同時に溶融化ができるようにした。さらに、NiAl の鑄造を行って厳密な溶融凝固体を作成した。

**渡邊研究員：**レーザーフラッシュ法により金属酸化物の比熱と熱拡散率の同時測定を行い、熱伝導率を求めた。さらに、プッシュロッド法により線膨脹率の測定が $-160^{\circ}\text{C}$ から $1600^{\circ}\text{C}$ までの温度範囲で出来るようにした。

## 分担研究報告

### 新教材の力学的特性評価

川島成平（短期大学部）

#### 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依って、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、機械工学など産業界における新材料では力学的特性の評価が重要である。しかし、新材料に対して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

本分担研究は、平成4年度から追加分担したものであるため、本年度は昨年度に続いておもに調査研究を行うとともにシミュレーション手法の開発とその評価を行った。

新材料の力学的特性を評価するには、従来の材料に対し確立されている実験的方法も有効である場合がある。しかし、一般的に製品に利用できる機能特性の評価とともに、製品の強度や加工の難易に関連する力学的特性を評価するには、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。その場合その手法には安定確実性、汎用性、高速性、簡便さなどの他、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

の考えにたつて、シミュレーションに供されている計算力学的手法である、差分法、有限要素法、境界要素法、剛体-ばねモデル法について、調査研究を行い、各手法の特性、長短所についてまとめた。

その調査を基にして、弾性問題には簡便で精度の高い境界要素法と、強塑性および接触問題には簡便で効果的な剛体-ばねモデル法の結合モデルを提案し、両解法を1つの問題に併用し、接触問題に適用した。その結果は接触問題の解法としては接触応力が厳密解とよく合致しているなど手法の有効性、有用性が確認できた。しかし簡単な塑性加工問題に適用したところ、剛体-ばねモデル法を適用した被加工材の変形が充分シミュレートできているとは言いがたく、開発した手法は工具の設計のためのツールとして有用な手法であると考えられる。このことから一応実験手法の試験機側の問題点を検討する手法としての有用性は確かめられたが、新材料の力学的特性の評価のための手法としては、さらなる修正手法が必要であると思われる。

今後昨年度来の調査をもとに、さらに有用なシミュレーション手法の開発、その計算実行高速化についての研究を進めたい。

## 新材料としての鋳鉄の種々の負荷条件下における疲労強度特性に関する研究

武田昌弘（工学部）

本年度は黒鉛形状の異なるフェライト基地鋳鉄の室温における低サイクル疲労強度特性と高サイクル疲労強度特性並びに両者の相関性についての研究を主体に行った。

一般に低サイクル疲労試験はひずみ制御、高サイクル疲労試験は荷重制御の試験条件下で行われ、その疲労強度評価に当たっては多くの場合、前者は全ひずみ範囲によって整理され、後者は応力振幅を用いて整理される。このため、疲労試験条件の影響をうけやすい材料においては、両試験結果は必ずしもよい対応関係を示さない場合があり、鋳鉄材料についても低サイクル疲労強度特性と高サイクル疲労強度特性の対応関係を見極める必要があると考えられる。

そこで、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）を用いて、同一形状・寸法の丸棒試験片による室温下での完全両振引張・圧縮繰返し負荷の低サイクル疲労試験と高サイクル疲労試験を実施し、各々の試験結果について考察するとともに、両試験から得た疲労強度特性の相関性についても調べた。

室温における低サイクル疲労試験結果によれば、疲労寿命に対する黒鉛形状の影響は明瞭に現れ、FCD、CV、FCの順に寿命が短くなり、全ひずみ範囲 $\Delta\varepsilon = 0.7\%$ のもとではFCの寿命はFCDの1/100弱となった。

鋼の低サイクル疲労寿命は温度やひずみ速度の影響をうけやすいことから、室温での低サイクル疲労寿命を以前に行った450℃のもとでの同一材料による高温低サイクル疲労寿命と比較してみた。その結果、CVとFCDでは全寿命域にわたって室温の寿命の方が高温のそれに比べて大きいものの、高温での疲労寿命はMansonのユニバーサル・スロープ法で適用される

10%則よりもかなり長寿命側にあり、結局、450℃程度の高温のもとでは室温の値と比較した寿命低下は相対的に小さいことがわかった。また、FCにおいては黒鉛形状の影響が優先するため、疲労寿命に対する温度の影響はほとんど現れないこともわかった。

低サイクル疲労試験と同一形状・寸法の試験片による室温下での高サイクル疲労試験においても、3種類の材料間で疲労強度に対する黒鉛形状の影響は明瞭に現れ、特に、FCの疲労強度が他の2種類の材料に比べてかなり低くなった。また、回転曲げ疲労においてもそうであったように、CVの疲労限度比はFCDのそれよりも若干大きくなることから、CVは高サイクル疲労強度特性において優れた材料であることがわかった。

低サイクル疲労強度と高サイクル疲労強度の相関性を調べるため、両試験結果を比較した。その結果、低サイクル疲労強度は高サイクル疲労強度の延長線上に表示され、両者はよい対応関係となり、一方の疲労強度から他方の疲労強度を推定することが可能であると考えられる。

## メカニカルアロイング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 著：Takeo Tanaka, Saburo Nasu, Bin Huang, Keiichi N. Ishihara and Paul Hideo Shingu

論文名：Mössbauer Spectroscopy of Nanocrystalline Pure Iron Prepared by Mechanical Milling

誌 名：Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, Vol. B76(1993).

### Summary

Pure  $\alpha$ -Fe powder was ground down mechanically by use of a conventional type ball-mill. Kneading of  $\alpha$ -Fe powders by 2000 h milling creates nanometer-size crystalline grains showing a broad X-ray diffraction pattern.  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer absorption spectrum obtained from the ground powder consists of a pure bcc Fe component showing a sharp absorption dip and broad components with smaller hyperfine magnetic fields at 30 K. The intensity of the broad components decreases slightly at 10 K and a component having a large hyperfine field newly appeared to suggest the existence of finely dispersed iron oxides.

## 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基板の焼成条件と気孔率 (気体透過率) との関係について報告したが、今回は電解質膜の生成に関して報告する。

### 2. 中間報告

燃料電池用電解質膜は電子伝導率が小さく、イオン伝導率が大いことが要求される。この条件を満たす材料の一つとして YSZ (Yttria-stabilized zirconia) がありこれについては種々の報告がある。本研究においては、薄く (内部抵抗が小さく) 緻密な (ピンホールの少ない) 膜を得やすい CVD 法により以下のような条件でジルコニア膜を製作した。

材 料	: Zr(DPM) <sub>4</sub> 、ただし DPM は dipivaloylmethanato
エヴァポレータ温度	: 170-220℃
CVD の種類	: PLASMA assisted MOCVD
キャリアガスおよび流量	: アルゴン、50-100SCCM
混合ガスおよび流量	: 酸素、5-50SCCM

得られた膜を ESCA 等で分析した結果、ジルコニア膜が付着していることが確認された。また酸素ガスを混合しない場合は、得られる膜に大量の炭素 (dipivaloylmethanato 中に含まれる) が残留するが、酸素ガスを混入することによりこの残留炭素は後の熱処理なしに大幅に減少することが明らかになった。

## プラズマ溶射法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)

Ti 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 Ti 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 Ti の表面改善、あるいは耐磨耗性に優れた材料の表面被覆を施す必要がある。耐磨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、溶射被覆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 Ti のセラミックス溶射の適用例はほとんど見当たらない。

本研究では、比較的安価でしかも高硬度 (HV=1500) の耐磨耗用セラミックスとして広く知られている  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、あるいは  $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{TiO}_2$  複合材を Ti に溶射して、まず溶射したセラミックスの急冷凝固組織の熱処理による分解挙動を検討し、つづいて Ti 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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の急冷凝固相は  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  と  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  から成り、950℃の熱処理で  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  が  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  へと変態する。(2)  $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{TiO}_2$  の場合は、上記の相に加えて、 $\text{TiO}_2$  (Brookite) および  $\text{Ti}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$  (Anosovite) から成るが、950℃の熱処理で  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$  (Brookite)、 $\text{Ti}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$  (Anosovite) が消失し、 $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  と Maggelli 相が出現する。(3) 950℃熱処理では、種々の相の出現に伴い容積膨脹が生じ、亀裂が発生するので、密着の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とほとんど変わらず、また基材に接する溶射皮膜が  $\text{Al}_2\text{O}_3$  系の場合は、皮膜中の Al が基材の Ti へ拡散して合金を形成するため、密着強度が向上する。

## 燃焼合成法 (SHS) による金属間化合物の作成—(1)基礎研究

山田 修 (教養部)

専門誌に論文掲載

著 著：山田 修，宮本欽生

論文名：新しいテルミット型燃焼合成法による金属間化合物の作成

誌 名：日本金属学会誌 第56巻 第8号 (1992) 938-942

### Summary

A new process for intermetallic compounds has been developed by combining the thermite reaction and the combustion synthesis reaction. The process enables to produce many compounds such as Ni-Ti, Ni-Al and Fe-Al from mixed reactants of metal oxide, metal and/or semi-metal without external heat supply. In the case of  $6\text{NiO} + 8\text{Ni} + 18\text{Al} \Rightarrow 14\text{NiAl} + 2\text{Al}_2\text{O}_3$  the combustion temperature exceeds the melting points of both products and the fused NiAl is solidified separately from  $\text{Al}_2\text{O}_3$  due to the density difference. This new process would be used for castings of intermetallics and ceramic composites.

(Received March 3, 1992)

**Keywords:** combustion synthesis (SHS), thermite reaction, casting, NiTi, NiAl, new process

新材料の熱物性に関する研究  
渡邊碩志 (教養部)

専門誌に論文掲載

著 者：H. Watanabe

論文名：Thermal Constants for Ni, NiO, MgO, MnO and CoO at Low Temperatures

誌 名： *Thermochimica Acta*, 218(1993)365-372 Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam

ABSTRACT

Thermal diffusivities and specific heat capacities for nickel (Ni), nickel oxide (NiO), magnesium oxide (MgO), manganese oxide (MnO) and cobalt oxide (CoO) were measured in the temperature range 120 K to 480 K using a laser flash calorimeter. Values of thermal conductivities for the above five materials were calculated from the measured thermal diffusivity values and specific heat capacity values. Cobalt oxide has a thermal diffusivity minimum and a thermal conductivity maximum at 287 K as well as a specific heat capacity maximum as results of the magnetic transition.

Keywords: data, thermal diffusivity, specific heat capacity, thermal conductivity, laser flash calorimeter, Ni, NiO, MgO, MnO, CoO