

## 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：松本弘司

分担研究員：式田昌弘 田中武雄 辻野啓一 中山英明 松本弘司 山田 修  
渡邊碩志

長期的共同研究組織「新材料研究会」は各種構造用および機能性新材料の開発と特性評価法の確立を目的としており、この目的を遂行するための平成4年度の研究組織および各研究員の主たるテーマは以下の通りである。(アイウエオ順)。

・式田昌弘(工学部・教授)：減衰特性・耐磨耗性に優れ、大型素形材として見直されてきている鋳鉄の強度特性に関する研究を現在遂行しており、本研究組織では旧来材と新素材の相互関連に関する総合的評価を担当する。

・田中武雄(工学部・助手)：メカニカルアロイングによる金属系新材料の開発に携わってきており、本研究組織では高品位材料開発の立場からの貢献を行なう。

・辻野啓一(短大部・助教授)：電子材料基礎物性に関する研究を行ってきており、本研究組織では薄膜作成を主体に電子系新材料に関する研究を遂行する。

・中山英明(短大部・教授)：各種新材料の強度・信頼性評価に関する研究および新素材強度データベースの構築・解析に携わってきており、本組織では新材料の特性・信頼性評価に関わる研究を担当する。

・松本弘司(工学部・教授)：制振材料、セラミックス接合体および溶射皮膜の特性評価に関する研究を展開してきており、機能性金属材料の開発評価の立場から本研究組織に貢献する。

・山田 修(教養部・助教授)：従来より機能性・構造用セラミックスの作成に関する研究を系統的に遂行してきており、本研究組織では無機系新材料開発の立場から貢献を行なう。

・渡邊碩志(教養部・教授)：材料の熱定数に関する研究を行ってきており、本研究組織へは固体物理の観点からの貢献を行う。

長期的共同研究組織として本研究会を効果的に運営し、さらに価値のある成果をあげるためには、先ず研究員個人が遂行している研究テーマについて議論を展開し、基本的な部分を共有の財産としていくことが必要である。この観点から、本研究組織の平成4年度における主たる取り組みは研究員の研究活動報告とした。以下にその経過を示す。

- 平成3年6月25日(火)：第2回新材料研究会 山田 修研究員からの研究報告。  
“燃焼合成法によるセラミックアロイの作成”
- 11月26日(火)：第3回新材料研究会 田中武雄研究員からの研究報告。  
“メカニカルアロイングについて”
- 12月17日(火)：第4回新材料研究会 式田昌弘研究員からの研究報告。  
“片状CV 鋳鉄および球状黒鉛鋳鉄の高温低サイクル疲労”
- 平成4年1月28日(火)：第5回新材料研究会 松本弘司研究員からの研究報告。  
“溶射について”
- 3月24日(火)：第6回新材料研究会 辻野啓一研究員からの研究報告。  
“アモルファス物質と電子局在”

なお、平成3年5月14日(火)に開催された第1回新材料研究会においては平成3年度総括責任者の選出および年間運営計画等が議論された。

平成4年度の研究計画を終了する段階で各研究員に中間報告書の提出を頂いたが、そのテーマ等を以下に記しておく。

- 式田昌弘：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ついて。
- 田中武雄：メカニカルアロイングによる新材料の開発。
- 辻野啓一：薄膜機能素子に関する研究。
- 中山英明：Evaluation of Strength Characteristics of Structural New Materials and the Construction of New Materials Database.
- 松本弘司：プラズマ溶射法による金属材料へのセラミックスの被覆に関する研究。
- 山田 修：燃焼合成法（SHS）によるセラミックアロイの作成-(1)基礎研究。
- 渡邊碩志：新材料の熱定数の研究。

松本弘司（工学部）

## 分担研究報告

### Evaluation of Strength Characteristics of Structural New Materials and the Construction of New Materials Database

Hideaki Nakayama (Faculty of Junior College of Automobile Industry)

1. Main role of the database for traditional materials is to contribute toward the establishment of reliability design standard. For example, *JSMS Database of Fatigue Strength of Metallic Materials* was published at 1982 from such a point of view, and many efforts have been paid to the analysis of this database. The database for new metallic materials has one more important role; to offer the information to optimize the processing technique for new materials under research and development (R&D). At present, many sorts of new materials with peculiar function are developed vigorously, but the knowledge on their long-term durability and reliability are scarcely systematized yet. If there exists any large scale database for new materials under R&D, the developer may pick up fruitful information from this database. In order to overcome such a situation of new material development, we planned to construct *New Metallic Materials Database*. Among many sorts of new metallic materials, three sorts of materials; heat resisting alloy, powder metallurgy (P/M) alloy and shape memory alloy, are selected as targets by considering their wide spreading in engineering markets.

2. Interim report is as follows:

### ON THE CONSTRUCTION AND THE ANALYSES OF THE NEW METALLIC MATERIALS DATABASE

#### **CONSTRUCTION OF THE DATABASE**

Logic to construct the new metallic materials database is as follows; technical papers on new metallic materials are picked up from reference lists offered by on-line service from JICST (Japan Information Center of Science and Technology), then data are written on the database sheets in the form of numeral and letter by hands of task force of the committee members, and finally these data on the database sheets are coding-treated to input the memory of computer as database files together with a fundamental software to analyze the database. This database system at this stage can be treated with a personal computer with a memory size of about 20 Mbites.

Database sheets have to possess logical story to avoid confusion, and to facilitate computer aided analysis of the database. In our database construction, therefore, a concept of experimental series is used as a tool to link the multi-layer database files reasonably and logically. The data in one series consist of the fundamental data concerning to material conditions (material, fabrication process and heat-treatment.) and the characteristic data indispensable to respective new materials. Characteristics data items are selected as representative ones for respective materials.

As mentioned above, together with these numerous fact data, this database system has some tools to analyze material properties, which enable us to evaluate the physical and/or mechanical properties of three sorts of new metallic materials by opening the window of analyzing tools and by answering questions displayed on CRT. Some of these results will be introduced in the following chapter.

#### **ANALYSIS OF THE DATABASE**

##### Heat Resisting Alloy

By searching the sub-domain of this database where the data of heat resisting alloys are stored, at first, we can obtain the information on material sorts and the experimental series. At

present, data of 744 series for heat resisting alloys are compiled in this database, and furthermore, gives the substantial information such that Ni-base superalloys are most vigorously researched and developed among many heat resisting alloys.

Then, by selecting appropriate data items from information lists displayed on CRT, we can obtain physical and/or mechanical information easily and quickly. Furthermore, according to individual investigator's demand, they can analyze the database by making a compact data file from the large scale database.

#### Powder Metallurgy Alloy

For example, analysis for static strength distributions for nine sorts of Fe-base P/M alloys gives the information as follows: (1) Addition of P which spheres the pores distributed in P/M alloys increases the strength. (2) Addition of other elements such as C, Ni, and Cu increases both the mean and the scatter of the strength. And (3) Fe-Si-Ni-C P/M alloy shows the excellent static properties. Through such an analysis on statistical properties, we may get valuable knowledge on the optimization of processing technique.

As another example, the analysis of fatigue strength distribution gives the information that the  $\sigma_a/\sigma_B$ -N relationship much differs depending on additive elements, where  $\sigma_a/\sigma_B$  is the normalized applied stress by the monotonic tensile strength. Then, the background data stored as fundamental data indicate that the difference of S-N behaviors of Fe P/M alloy is due to the difference in the density.

#### Shape Memory Alloy

In the database are mainly compiled the transformation temperature,  $T_M$ , for five sorts of shape memory alloys. This gives a information on a overview of shape memory alloys under R&D, and indicates that R&D of shape memory alloys are focused mainly on two types of alloys; Ti-Ni and Cu-Zn-Al alloys, and the transformation temperature for Ti-Ni alloy is concentrated near the room temperature. One of the major characteristics of shape memory alloy is the transformation temperature  $T_M$ . Therefore, the database of shape memory alloys must include the information on factors which affect the  $T_M$  comprehensively. All of the indispensable factors can be recorded in our database sheet. And, we can investigate easily on CRT which is a predominant factor to control the  $T_M$  by searching appropriate data items and taking a correlation with the  $T_M$ .

### **CONCLUDING REMARKS**

In order to optimize the processing technique, and furthermore to establish the appropriate characteristic evaluation method, the database may play a role as a key tool. However, as a common problem for new materials, there are insufficient published data on their long-term durability, which are indispensable to establish a valid design standard. Especially from such a point of view, many efforts must be paid to accomplish a high performance database.

## 燃焼合成法 (SHS) によるセラミックアロイの作成—(1)基礎研究

山田 修 (教養部)

### 研究の必要性および目的

物質を構成する元素同士を混合し、化合時の反応熱を使った燃焼合成法によりさまざまなセラミックスや金属間化合物が合成されるようになった。化学反応熱を有効に利用した本方法は原理的には簡単であるが故に、化合物合成にとどまらず、応用範囲も広い。今回、高融点非酸化物セラミックスあるいは金属間化合物基複合材料の合成同時緻密化を目的とした、「燃焼合成法によるセラミックアロイの作成」に関する基礎研究を行った。

## 中間報告

### 1. 燃焼合成の原理

一般に燃焼と呼ばれる化学反応は、酸化燃焼を指すことが多い。身近な例はたくさんあるが、例えば石炭が燃焼する場合その成分である炭素 (C) と空気中の酸素 ( $O_2$ ) 結合し、その際に多量の熱や光エネルギーを放出しながら連鎖的に化学反応が進行する。我々はこのエネルギーを利用することが多い。燃焼後には一酸化炭素 (CO) や二酸化炭素 ( $CO_2$ ) が合成されることになる。この場合は気体となり、周囲に放散するため固体としては得られない。一方、物質合成の立場から「燃焼」をみた場合、もし生成物が気化せず、固体として残存し回収できる様な化学反応系ならば、優れた化合物合成方法となることが期待される。なぜならば、一度化学反応が開始されると連鎖的に進行し、必要なエネルギーは最初の反応励起のための着火エネルギーのみとなる。通常の化合物合成には必要な外部加熱がまったく不要いため経済的であり、燃焼は比較的高速反応であるため秒単位で化合物が合成される利点も合わせ持つ。このように化合物合成という立場からみて、生成物が固相で得られる燃焼を、従来の気相を主体とした燃焼と区別する意味で「燃焼合成」反応と呼んでいる。

元素周期律表の酸素原子の近くには、ホウ素 (B) や炭素 (C)、窒素 (N)、珪素 (Si)、リン (P)、イオウ (S) 等が並んでいる。いま酸化燃焼における酸素をそれらの元素に置き換えた場合、十分な標準生成熱を持つ強い発熱反応であり、燃焼温度が高ければあたかも酸化燃焼反応と同じ燃焼反応が起こると考えられる。この原理に基づき燃焼合成を行なった。さまざまな反応系が考えられるが、ホウ素や炭素、窒素と結合した物質がホウ化物、炭化物、窒化物セラミックスとなる。これらの高融点非酸化物セラミックスには、高温構造材料や電子材料、高機能性材料として有望な物質が数多く含まれている。この他にも、金属元素同士の燃焼合成反応から NiTi に代表される形状記憶合金や耐熱構造材料として有望な TiAl や NiAl 等の金属間化合物も合成可能である。

実際には、化合物を構成する元素の混合粉末を圧縮成形して、端部をアーク放電やヒーターを用いて着火すると、あたかも燃えるように燃焼波が進行してゆくと共に、目的の化合物が合成されてゆく。

### 2. 燃焼合成法の特徴

通常の外部加熱による合成と比較して燃焼合成の特徴をまとめると以下のようなになる。

- (1) 2300 K 以上の高温が比較的容易に得られ、しかも秒単位で所定温度に到達することができる。
- (2) 燃焼合成では試料の全体個所で発生する化学反応熱を利用するため、試料表面のごく一部を除いて均一温度となる。
- (3) 通常の外部加熱では大型化する程、表面と中心部の温度勾配が大きくなり加熱装置も大型化するが、燃焼合成では反対に一定温度部分が大きく取れるため、試料のスケールアップが容易である。
- (4) オーバー、アンダーシュート等の温度変動がほとんど無いため、温度維持が容易である。

(5) 燃焼反応の高温時に塑性変形させる熱間加工や、燃焼温度が融点を超えて生成物が熔融する時の鑄造、高温熱源としての利用、接合や基板上へのコーティング、高温反応による新物質の合成等、応用範囲が広い。

### 3. 実験方法

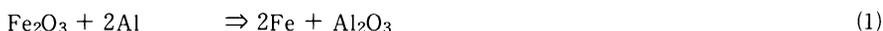
反応式に基づいて、金属粉末および非金属粉末を所定量秤量し、乾式振動ボールミル混合した粉末を出発試料とした。この原料粉末を相対密度40~50%となるように充填した多孔質カーボン容器を、高压反応容器内にセットし、高压ガスを導入して昇圧(最高150気圧)した後、カーボンヒーターに数秒通電して試料上部一端を強熱し、燃焼合成反応を励起した。なお、耐压容器の容積は試料体積に比べて十分大きく、燃焼合成におけるガス圧の変化は無視できる。

### 4. 実験結果

原料粉末の一端を着火後、燃焼波が連鎖的に進行するか否かを判断する目安に燃焼温度 $T_c$ がある。実験結果から、燃焼温度 $T_c$ が約2000K以上の場合には、ほぼ安定に燃焼合成反応が進行した。しかし、この温度以下の場合には予想が困難だった。例えば、 $Ni + Ti \Rightarrow NiTi$ の断熱燃焼温度は1420Kと比較的低いが燃焼合成は可能であった。しかし $Ti + Al \Rightarrow TiAl$ の場合その温度は1557Kと $NiTi$ より高いにもかかわらず燃焼合成反応は進行しなかった。それぞれの反応系における拡散係数の違い等の本質的要因に加えて、用いる原料粉末の粒径や表面の不純物層の量および形態の外的要因によって決まる見かけの活性化エネルギー障壁の高さに支配されているものと判断した。安定した燃焼合成を行なうには以下に述べるように燃焼温度を上げることが最も有効な手段であった。大きく分けて、外部加熱により不足する熱量を与える予熱方法と、燃焼温度の高い反応系を付加する化学的方法である。

外部加熱の一例としては、燃焼温度の低い反応物(例えば $Si + C$ )のまわりに燃焼温度の高い反応物(例えば $Ti + C$ )を配してまず周囲の燃焼反応を励起し、発生する反応熱によって中心部の燃焼合成反応を誘導した結果、化合物(ここでは $SiC$ )が合成された。

化学的方法としては、(1)式に示されるような金属酸化物の還元を用いられたテルミット法を(2)~(4)式のように変形して酸化還元反応と同時に非酸化物セラミックスや金属間化合物が合成できた。いずれの場合も燃焼温度は化合物の融点を超えており、合成される非酸化物セラミックスや金属間化合物と酸化物セラミックスは比重の違いから2相に分離した。また熔融する特徴を活かして合成直後に黒鉛型に流し込み、高融点化合物鑄造することが出来た。



### 5. おわりに

「燃焼合成」は国内外において、研究が活発化してきた。反応機構の解析等の基礎研究に加

えて、応用分野の広がりにも期待したい。

## 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）

### 研究の必要性および目的

他の分担者の行うセラミックス、金属間化合物、電子材料薄膜、制振材料などの高機能新材料新材料の開発は、工業性に直接結びつく重要な課題である。しかしながら、これらの新材料開発のためには、物質の平衡・非平衡の制御プロセスとしての材料科学的側面からのアプローチが必要である。筆者は、このような観点から、新材料開発のための基礎的な非平衡相制御プロセスとしてメカニカルアロイング法を用い、非平衡新材料の開発を行う。

### 分担研究課題の中間報告

#### 1. はじめに

アモルファスなどの準安定相を生成する手段として、今日、液体急冷法や気相急冷法が主流をなしている。液体急冷法の $10^6$  K/s<sup>1)</sup>、気相急冷法 $10^{12}$  K/s<sup>2)</sup> という極端に大きな冷却速度による焼き入れ効果<sup>3)</sup>は、原子を再配列させることなく、液相あるいは気相の状態を容易に凍結し得る。つまり、これらの手法による準安定相形成の可否は、冷却速度に依存した原子移動（拡散）、準安定相の核発生頻度と成長速度などの速度論的な見地からの論じられてきた。しかしながら、近年、このような議論とはかなり違ったプロセスでも同様の焼入れ効果が実現し得るとして、注目され始めた手法の1つがメカニカルアロイング（MA ; Mechanical Alloying）法である。

MA 法は、機械的エネルギーが引き起こす固相反応を利用した合金化プロセスを総称しており、液相や気相を経ることなく、固相のまま準安定相を生成し得る点が従来の合金製造法と大きく異なる。MA プロセスの合金化の原理は、異種金属元素粉末を機械的に強制混練するときの、異種金属粉末同士の折り畳みと圧延の繰り返しによる練り合わせ、いわゆる、Kneading 効果<sup>4)</sup>に基づくと考えられている。Shingu ら<sup>5)</sup>は、多岐に亘る金属-金属系に関する結果から、Kneading の式、

$$d = d_0(1/a)^n \quad (1)$$

ただし、 $d_0$  ; 互いに接触した異種金属粉末を一層としたときの厚み

$d$  ; 圧延後の一層の厚さ

$1/a$  ; 圧下率

$n$  ; Kneading の回数

を導き、実際に、数100 $\mu\text{m}$ サイズの混合粉末から、わずか20回程度の Kneading により10nm オーダーの微細組織を形成し得ることを実験的に証明している。

そもそも、このような Kneading の原理は、古くは日本刀の鍛練技術にまで遡ってみることができるが、MA プロセスとしての系統的な研究は、1970年の INCO 社の Benjamin<sup>6)</sup>の報告に端を発する。彼はボールミルの機械的混練による酸化物分散強化型のスーパーアロイ粉末粒子が得られることを報告し、そのプロセスを Mechanical Alloying として提唱した。元来、ボールミル法は、粉末の微細粉碎および均一混合を目的とする手法であり、その過程では、破碎粒子の新生表面の強い凝着作用が微粉碎を妨げることから、凝着を防止することが技術的に重要な問題であった。しかしながら、彼はこれを逆手に取って母材の強い凝着作用に着目し、親和性のない酸化物が Kneading 効果により金属基地に巻き込まれることを利用して微細分散合金化を実現させた。ユニークな発想に基づくものであり、同時に彼は、MA の固相反応が原子レベルの混合を実現させ得ることと、従来にない全く新しい金属組織の形成の可能性を示唆した。

1981年、Yermakov ら<sup>7)</sup>は、鑄造法で作成した Y-Co 合金の金属間化合物を遊星ミルで粉碎することによりアモルファス化することを見出し、1983年、Koch ら<sup>8)</sup>は Ni と Nb の純元素の混合粉末を MA することによりアモルファス化することを報告した。相次ぐボールミルによるアモルファス化の報告を機に、MA 法が固相反応アモルファス化の有力な手法として急速に注目を集めるに到った<sup>9)</sup>。特に MA 法は、その簡便さ、合金種選択度の大きさ、量産の容易さなどの点から、新材料製造の新しい手段として急速な研究の進展の兆しをみせている。

筆者らはこれまでに、工業的に最も重要な系の一つである Fe-C 系合金について MA を行い、主に過共晶の高炭素組成における形成相を系統的に調べてきた<sup>10)</sup>。本研究では、特に、必要に迫られている鑄鉄の新たな用途開発という観点<sup>11)</sup>から、旧来材としての鑄鉄に新しい手法である MA 法を適用し、Benjamin の示唆した新しい組織形成の可能性を調べることを目的とした。本報では、同一組成の亜共晶合金について、出発材料を純元素粉末とした場合と、鑄鉄粉末を用いた場合との相違を調べた。両者のプロセスで生ずる基本的な固相反応現象を明らかにする。

## 2. 実験方法

99%純度の鉄粉末（平均粒径：150 $\mu\text{m}$ ）および99.9%純度の黒鉛粉末（平均粒径：5 $\mu\text{m}$ ）各純元素を  $\text{Fe}_{86}\text{C}_{14}$ （Fe-3.3wt% C）の原子当量組成になるように配合した混合粉末、ならびに  $\text{Fe}_{86}\text{C}_{14}$  原子当量組成の Fe-Fe<sub>3</sub>C 合金粉末（平均粒径：150 $\mu\text{m}$ ）をミリングに供した。本研究では、混合粉末を出発材料とするミリングプロセスを MA、合金粉末を出発材料とする場合を MG（Mechanical Grinding）として両者を区別する。

ミリングには、最も一般的に使用されている横回転型ボールミルを用いた。ボールミル容器（内容積：1600cc）ならびにボール（直径：9.5mm）の材質はステンレス鋼製とし、粉末試料およびボールの質量は、それぞれ4gおよび4kgとした。ボールミル容器内は高純度アルゴンガスで置換し、容器回転数90r.p.m.で最高2000hまでミリングを行った。途中の所定時間経過後、数100mgの試料をサンプリングし、観察に供した。なお、本実験では黒鉛粉末の自己潤滑作用



を考慮し、粉碎助剤は用いなかった。また、試料充填ならびにサンプリング作業は、微細粉末試料の急激な酸化反応による危険を防止する目的で、高純度アルゴンガス雰囲気グローブボックス内で行った。

サンプリングした粉末試料について、走査型電子顕微鏡（SEM）ならびに透過型電子顕微鏡（TEM）による組織観察、X線回折による相の同定、 $^{57}\text{Fe}$ メスバウアー吸収スペクトル測定による鉄原子周りの局所構造観察および示差走査熱量計（DSC）による熱分析を行い、ミリングによる形成相を調べた。なお、TEM観察のための薄切片試料作成には超マイクローム法を用いた。本研究では、樹脂包埋した粉末試料をダイヤモンドナイフで切削することにより、約50nm厚さの薄切片試料を得た。

### 3. 結果および考察

#### 3. 1 純鉄と黒鉛の混合粉末からの合金化

ミリング開始直後の組織は、ボールの衝撃による鉄粒子の扁平化と、破碎による粉末の微細化が起こり、20h後にはKneading効果の発現による微細層状組織が形成した。100h後には、Feの微細粒子は凝集し、冷間で固相接合した。その粒内組織はSEMによる識別が困難なほど微細均一な組織を呈した。このようなMA過程では、一旦微細粉碎されたFe粒子が、固相接合する段階でC粒子を巻き込みながら合金化することがわかった。

同試料のMAによるX線回折パターンの変化から次のことが明らかになった。原料の黒鉛粉末による回折線は50h以下の短時間ミリングにより消滅し、Fe粒子が固相接合する前に黒鉛はアモルファス化した。 $\alpha$ -Fe回折線は鉄粒子の微細粉碎により徐々にブロードになり、200h後には、わずかに $\alpha$ -Feによるbcc格子が認められるものの、アモルファスライクなハローパターンを呈した。その後の500h以上のミリングでは、 $\alpha$ -Feによる回折線は再びその強度が増加して鋭くなり、一旦低下した粉末試料の結晶性が長時間ミリングで向上する傾向を示した。一方、 $\alpha$ -Feによる回折線のピーク位置は、200hまでのミリングで低角度 $2\theta$ 側へシフトした後、500h以上では逆に高角度 $2\theta$ 側へシフトする傾向が認められた。 $\alpha$ -Fe回折線の $2\theta$ ピーク位置のシフトが、 $\alpha$ -Fe中への炭素の固溶による格子の拡大に起因<sup>12)13)</sup>することから、 $\alpha$ -FeのMAによる格子定数変化を測定し、その値から、Fasiskaら<sup>14)</sup>による次式を用いて固溶C量を算出した。

$$a = 0.28664 + 0.00084 \text{ at\%C (nm)} \quad (2)$$

ただし、 $a$ は $\alpha$ -Feの格子定数、 $C$ は固溶炭素量である。

鉄粒子の粉碎段階では、 $\alpha$ -Feの格子定数の拡大は認められないが、鉄粒子の固相接合が起こった100h後から格子定数の拡張が始まり、X線回折が最もブロードなパターンを示した200h後の試料については最大の格子定数変化を示した。そのときの $\alpha$ -Fe中への固溶C量は約1.1 at% Cの値に達した。さらに500h以上の長時間ミリングでは、 $\alpha$ -Feの格子定数はミリング時間とともに減少する傾向を示した。平衡状態における $\alpha$ -Fe中への炭素の固溶量が $A_1$ 点で0.095 at% Cにしかすぎず、常温ではほとんどない<sup>15)</sup>ことからすると、MAによる固相反

応が極めて大きな強制固溶を実現できることがわかる。500h から2000h にかけて、固溶炭素量は減少傾向を示し、炭化物の形成が認められた。高橋ら<sup>16)</sup>は一連の研究で Cu-M-C (M=Ti, Nb, Ta) 純元素混合粉末の MA 過程を詳細に調べ、銅の格子定数が固溶体形成により増大した後、炭化物析出と同時に元の値に近づくことを明らかにしており、本研究の Fe-C 系でも同様の現象がみられたものと考えられる。

固相接合した試料については、DSC 熱分析による鋭い発熱反応がみられた。その反応前後の相変化を調べた結果、この発熱がアモルファスライクな超微細混合状態<sup>10)</sup>からの Fe<sub>3</sub>C 生成のメカノケミカル的反応<sup>17)</sup>に起因することが明らかになった。

### 3. 2 Fe-Fe<sub>3</sub>C 合金の MG による非平衡相の形成

原材料合金には、Fe<sub>3</sub>C-デンドライト組織がみられたが、それらは、ミリングにより容易に粉碎され、前述の MA 合金の場合よりも短時間で均一な粒内組織が形成された。その TEM 観察により、10nm 以下の超微細組織の形成を確認した。また、その各電子線回折パターンから、 $\alpha$ -Fe および Fe<sub>3</sub>C の微細粉碎にともなう部分的なアモルファス相の形成が示唆された。

<sup>57</sup>Fe メスbauer吸収スペクトルを測定した結果、MG の進行にともない、広い内部磁場分布を示すスペクトル成分が解析され、原子周りの環境のかなり乱れた鉄原子の存在を示唆する結果を得た。スペクトル成分が、これまで多くの鉄基アモルファス合金について報告されているスペクトル<sup>18)-22)</sup>とほぼ一致することから、部分的ではあるが微細粒子界面でのアモルファス相の形成したことが明らかになった。

## 4. 結言

旧來材としての鑄鉄に MA 法を適用し、鑄鉄材料の今後の用途開発に寄与し得るいくつかの興味ある知見を得た。純鉄と黒鉛の混合粉末の MA ならびに Fe-Fe<sub>3</sub>C 合金粉末の MG を行い、以下のことを明らかにした。

(1)純鉄と黒鉛の混合粉末の MA では、破碎した鉄粒子の固相接合により炭素を巻き込み合金化が進行する。固相接合とともに  $\alpha$ -Fe 中への炭素の過飽和固溶の後、さらに MA を続けて行うことにより、固溶炭素は排出され、炭化物を形成することが示唆された。 $\alpha$ -Fe 過飽和固溶体を連続加熱する過程で Fe<sub>3</sub>C 生成のためのメカノケミカル的反応がみられた。

(2)Fe-Fe<sub>3</sub>C 合金の MG により、従来手法では形成が困難な数mmサイズの超微細組織が形成し、鑄鉄材料としての新しい組織を見出すことができた。原材料粉末中の  $\alpha$ -Fe および Fe<sub>3</sub>C 相は長時間ミリング後においても残存した。しかしながら、部分的にはアモルファス形成が示唆された。

## 文献

- 1) 西 義武、鈴木健爾、増本 健：日本金属学会誌 45(1981)1300.
- 2) 隅山兼治：非平衡新材料の理論と技術（日本金属学会）(1989)39.
- 3) D. Turnbull：Met. Trans. A 12A(1981)695.

- 4) 渡辺龍彦：日本金属学会報 27(1988)799.
- 5) P. H. Shingu, K. N. Ishihara and J. Kuyama：Proc. 34th Jpn. Cong. Mater. Res. (Society of Materials Science, Japan), (1991)19.
- 6) J. S. Benjamin：Metall. Trans., 1 (1970)2943.
- 7) A. Ye. Yermakov, Ye. Ye. Yurchikov and V. A. Barinov：Phys. Met. Metall., 52(1981)50.
- 8) C. C. Koch, O. B. Caevin, G. G. Mckamey and J. O. Scarbrough：Appl. Phys. Lett., 43 (1983) 1017.
- 9) A. W. Weeber and H. Bakker：Physica B 153, (1988)93.
- 10) T. Tanaka, S. Nasu, K. N. Ishihara and P. H. Shingu：J. Less-Common Met., 171(1991)237.
- 11) 津田昌利、江川勝一、大内 宏、田中武雄：鑄鉄鑄物の高機能化と用途開発（日本學術振興会 鑄物第24委員会鑄鉄分科会）, (1991)41.
- 12) B. D. Cullity：“Elements of X-ray Diffraction” Addison-Wesley Publishing Co., Inc., Reading, Massachusetts, U.S.A., (1978)99.
- 13) 幸田成康、熊井 浩、野田龍彦訳：レスリー鉄鋼材科学（丸善）, (1985)73.
- 14) E. J. Fasiska and H. Wagenblast：Trans. AIME, 239(1967)1818.
- 15) M. Hansen：“Constitution of Binary Alloys” McGraw-Hill, New York, (1958)353.
- 16) 高橋輝男、橋本雍彦：日本金属学会誌, 54(1990)67.
- 17) 久保輝一郎：メカノケミストリー概論（東京化学同人）, (1971)p.86.
- 18) J. Logan and E. Sun：J. Non-Cryst. Solids, 20(1976)285.
- 19) E. Hiltunen and L. Yakas：J. Mater. Sci., 18(1983)1515.
- 20) C. C. Tsuei, G. Longworth and S. C. Lin：Phys. Rev., 170(1968)603.
- 21) D. K. Brown, I. Nowik and D. I. Payl：Solid State Commun., 24(1977)711.
- 22) F. E. Fujita, T. Masumoto, M. Kitaguchi and M. Ura：Jpn. J. Appl. Phys., 16(1977)1731.

## 新材料の熱定数の研究

渡邊碩志（教養部）

### 研究の必要性および目的

固体の比熱・熱拡散率・熱伝導率をまとめて熱定数と呼ぶ。これらの3定数の値は、いずれか2つの値がわかれば残りの1つの値は、熱力学的関係から求めることができる。一般に、固体の比熱については測定データも多く測定精度も良いが、熱拡散率・熱伝導率については、測定データも少なくしかも、測定精度は余り良いとは言えないのが現状である。また熱定数は温度依存性が顕著であり、比熱については理論モデルによる予想がある程度は可能であるが、熱拡散率・熱伝導率については、モデルに基づく予想は極めて困難であり、直接測定によるしか手段がないと言える。したがって、材料の熱定数の研究は、その熱物性を明らかにする上で、

必要性の高い研究である。

研究の目的——マイナス150℃から1500℃までの温度領域における固体物質の比熱と熱拡散率の同時測定を行なって、これらのデータと密度のデータを組み合わせて熱伝導率の値を求めることが第1の目的である。1500℃以上の高温領域へ外そうする方法について検討して、低温から超高温までの広い温度領域における新材料の熱物性とその温度依存性を明らかにすることが第2の目的である。さらに、固体の密度の温度変化を見積るために低温から高温までの固体の熱膨張率の直接測定を第3の目的としたい。

### 分担研究課題の中間報告

金属ニッケル (Ni) と、4種類の金属酸化物の単結晶——酸化ニッケル (NiO)、酸化マンガ (MnO)、酸化マグネシウム (MgO)、酸化コバルト (CoO)——の比熱と熱拡散率の同時測定を、マイナス150℃から300℃の温度領域で、レーザーフラッシュ法によって行なった。さらに、熱膨張率一定の条件下、それぞれの試料について熱伝導率の値を計算した。その結果次のことが明らかになった。

- 1) 酸化マンガと酸化コバルトの熱拡散率および熱伝導率の値は、ニッケル・酸化ニッケル・酸化マグネシウムの値と比較すると、1桁小さいこと。
- 2) 熱拡散率の温度依存性は、酸化ニッケル・酸化コバルト・酸化マグネシウムにおいては、顕著であるが、ニッケル・酸化マンガにおいては余り目立たないこと。
- 3) 熱伝導率は、ニッケル・酸化ニッケル・酸化マグネシウム・酸化コバルト・酸化マンガの順に小さくなるが、その温度依存性は、例外的に顕著な酸化コバルトを除けば、他の4種類の試料については、やや弱いこと。
- 4) 酸化コバルトは、287Kでの磁気転移 (反強磁性—強磁性転移) に伴って、比熱だけでなく、熱拡散率においても、転移を示す顕著な変化を示すこと。さらに、熱伝導率は、やや複雑な変化を示すこと。

これらの結果については、1991年6月米国コロラド大学で開催された第11回熱物性シンポジウムにおいて発表した。

今後は、温度領域を300℃以上に拡大して測定を行なうことにしている。

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

#### 研究の必要性および目的

近年、耐摩耗性、耐熱性および耐腐食性を向上させるために、素材上に異種材料を被覆させる表面処理の開発研究が高揚しつつある。輸送機材料として重要な役割を果たしているチタニウムは使用上限温度が350℃とされている。この使用温度の限定理由として長期にわたる連続

使用中の酸素の拡散侵入があげられ、チタニウムに耐熱、耐酸化性に優れたセラミックスの被覆が可能となれば使用上限温度の拡大が期待できる。本研究はプラズマ溶射によりチタニウム上にアルミナの被覆を試み、耐酸化性の向上以外に耐熱、耐摩耗性に優れた複合材料を得ることを目的としている。

## 研究成果および中間報告

### 1. 目的

これまで表面被覆や表面硬化法は主として鉄鋼材料に対するものが多く、純チタニウムやその合金に関する研究報告は極めて少ない。現在用いられている工業用純チタニウムは使用上限温度が約350℃とされており、この限定理由の一つに長期にわたる連続使用中の酸素の拡散侵入があげられる。そこで、チタニウムに健全なセラミックスの被覆が可能になると、耐摩耗性の向上以外に使用上限温度の拡大が期待できる。

本研究は金属表面処理技術の一つであるプラズマ溶射法により、工業用純チタニウムにアルミナの被覆処理を施し、膨張係数の違いによる剥離を防ぐため種々の中間層を設定し、チタニウムとアルミナの界面での拡散反応、熱衝撃性および耐酸化性について明らかにすることを目的とした。

### 2. 方法

基材は厚さ3mmのKS50焼純チタニウム板を20×10mmに切り出したものを用い、表面に直径0.5mmの剛球でブラスト清浄化処理を施した。溶射材料には粒径10μm～44μmの粉末に調整されたアルミナと、中間層用のチタニア、チタニウム、およびニッケル、そしてニッケル・クロム合金をそれぞれ単体もしくは混合したものを用いた。これらを電流800A、電圧28Vのアルゴンプラズマトーチ内に導入し、融解させたものをスプレー溶射した。また、ガン先端と基材の距離は100mm、アルゴンキャリアガスの流量は17.5l/minとした。溶射試料はFig.1に示す4種類に復層被覆した。溶射後0.1MPaの真空中で800℃×60minの熱処理を行ない、この試料と熱処理前の試料について断面ビッカース硬さ試験（荷重50gf）および光学顕微鏡による組織観察を行なった。熱衝撃試験は熱処理後の試料について600℃および800℃で行ない、各温度で大気中に10分間保持したのち氷水中に急冷する操作を1回とし、最高140回まで試験を繰り返した。また、それぞれの試料について走査電子顕微鏡による組織観察、EDX法による元素分

No.1	No.2	No.3	No.4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Ti (1:1)	Ni	Ni - Cr	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + TiO <sub>2</sub> (1:1)
Ti Base metal	Ti Base metal	Ti Base metal	Ti Base metal

Fig.1 Specimens showing four kinds of intermediate layers and alumina top coating.

析およびX線回折法による被覆層の同定等を行なった。高温酸化試験は被覆処理した試料を600℃×48hrまで炉内で加熱し、時間の経過に伴う酸化増量を化学天秤により測定した。

### 3. 結果

中間層にアルミナとチタニウム粉末を体積比1：1に混合して溶射した試料No.1では、600℃で10回実施後中間層とアルミナ層界面で連続したクラックが認められる。この場合熱処理後の被覆層はかなりの多孔質となっており、またX線回折により中間層内部でTi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が同定された。このことから酸素に対して活性なチタニウムが溶射中に雰囲気酸化され、個々の粒子面に酸化膜を形成したことにより積層粒子間に多くの空隙が生じ、その後の熱衝撃によりクラックを誘発したものと考えられる。

中間層にニッケル粉末を溶射した試料No.2では、アルミナ層／中間層、中間層／基材界面の結合状態は良好であり、特にアルミナ層／中間層界面での凹凸によるアンカー効果が期待できる。またEDX法による定性分析を行なったところ、アルミナ層および基材中へのニッケルの拡散が確認できたことから、界面拡散による結合強度の増加も期待できる。しかし、800℃で50回実施後ではアルミナ層／中間層界面の最凸部位置に空隙もしくはクラックが認められるようになり結合状態の劣化がうかがえる。このことはアンカー効果および界面拡散などにより得られた結合強度が、熱膨張係数の差から生じる熱応力を上回ったことにより、アルミナ層内部で界面付近に存在する空隙に応力が集中したためと考えられる。

中間層にニッケル・クロム合金粉末を用いたNo.3試料の結果ではNo.2の（ニッケル粉末）試料とほぼ同様である。

中間層にアルミナとチタニア粉末を体積比1：1に混合して溶射した試料No.4では、アルミナとチタニアが明瞭な積層組織を呈しており、アルミナが灰色、チタニアが白色に観察される。また、試料No.1と比べて中間層内部の空隙は著しく減少しており、結合状態も極めて良好である。800℃で140回実施後においても空隙の増加はみられず、クラックも一切観察されなかった。

Fig.2に、No.4試料の断面の硬さ分布を示す。基材／中間層界面をゼロとし、プラス側に基材、マイナス側に中間層、アルミナ層の硬さ分布を示した。実線は溶射後の状態、一点鎖線はアルミナ層が800℃×1hrの熱処理後変化した部分を示し、破線は推定部である。基材のチタニウムはHv140を示し、溶射後の状態では界面から約150μmの範囲で硬化域が認められる。これはブラスト清浄化処理時に受けた加工歪による影響でその後の熱処理で緩和されているのがわかる。従って、溶射中は高融点材料の溶液が吹き付けられたにもかかわらず、基材表面の温度は再結晶温度に達していないことがわかる。また、熱処理後の試料では界面から約50μmの範囲で著しい硬化が認められ、これに相当する範囲に白色の帯状の領域が観察される。EDX法による線分析の結果からは、この領域でのアルミニウムの拡散固溶が確認されたが、その拡散深さは僅かであることから、硬化の原因はおもにチタニアの分解による酸素の固溶によるものと考えられる。したがって、このNo.4試料についても溶射後の熱処理の有用性がうかがえ、アンカー効果だけではない結合強度の増加が期待できる。

X線回折法により中間層の同定を行ったところ僅かではあるが熱処理後の試料にAl<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>の

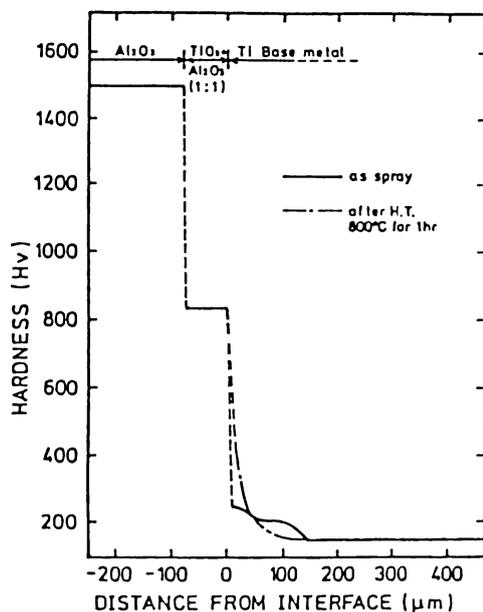


Fig. 2 Hardness distribution on the section of sprayed layers and titanium base.

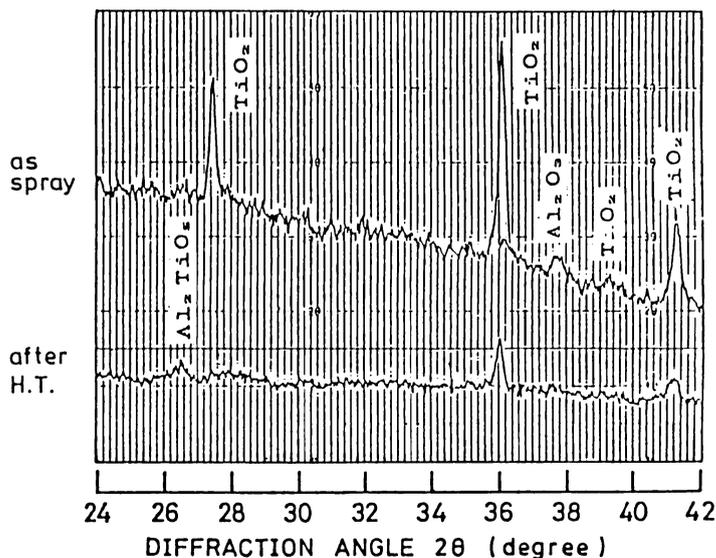


Fig. 3 X-ray diffraction pattern of the intermediate coating of alumina-titania mixture.

反射が認められ、アルミナおよびチタニアの反射強度が低下しているのがわかる。Fig. 3に示す熱処理前の回折像では  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  の反射は確認されなかったが、アルミナ-チタニアの二元系状態図から知られるように、この  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  は約  $1800^\circ\text{C}$  まで安定であり、 $800^\circ\text{C}$  程度の比較的低温での生成は極めて困難であると考えられる。 $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  は溶射中に準安定相として生成した可

能性が高く、その後の熱処理により  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  が安定化したため X 線回折により同定されたものと考えられる。以上のことから、アルミナーチタニア混合中間層でアルミナおよびチタニアに比べて融点の低い  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  が生成していることは明らかであり、チタニアの混入がアルミナの融点を下げることで被膜が緻密化し、ひいては耐熱衝撃性の向上をもたらしたものと考えられる。チタニウムにアルミナを被覆する場合、これまで中間層としてチタニアが有効であることがわかった。

## 新材料としての鑄鉄の種々の負荷条件下における疲労強度特製について 式田昌弘 (工学部 交通機械工学科)

### 研究の必要性および目的

鑄鉄はこれまで片状黒鉛鑄鉄 (以下 FC と記す) として強度をあまり必要としない部分に使用されてきたが、戦後まもなく球状黒鉛鑄鉄 (以下 FCD と記す) が開発されてから鑄鉄も強度部材として使用されるようになり、1960年代に入ってその傾向が強くなった。このため FCD を中心に鑄鉄の疲労強度研究が各所で実施され、多くの研究報告が行われてきた。近年になって新材料として CV 黒鉛鑄鉄 (以下 FCV と記す) が開発されダイゼルエンジンや自動車部品等に使用されるようになり、第三の鑄鉄として大きく期待されている。

本研究は基地と黒鉛形状が異なる 3 種類の鑄鉄 FC, FCV, FCD について各種負荷条件下での疲労強度特性を明らかにするため実施しており、平成 3 年度は基地がフェライトである FC, FCV, FCD の 3 種類の鑄鉄回転円板について繰返し遠心力負荷条件下での疲労き裂伝ば挙動を調べた。

実験では円板の中心孔の対称な 2 カ所に長さ 2 mm の V 形切欠きを加工した 3 種類の円板試験片を用いてスピントスタによって低サイクル遠心疲労試験を行い、繰返し数に伴う疲労き裂長さを精度  $1/1000$  mm の工場顕微鏡によって円盤が破壊するまで測定した。

本研究は破壊力学的観点から回転円板の疲労き裂伝ば速度  $da/dN$  と応力拡大係数範囲  $\Delta K$  並びに J 積分範囲  $\Delta J$  との関係を検討したが、 $\Delta J$  は大型電子計算機を用いた有限要素法 (FEM) 解析によって求めた。解析結果によれば、FC 円板の J 積分値は繰返し負荷のもとで常に正の値をとるのに対し、FCV, FCD 円板では回転数の高い所では J 積分値は正となるが、回転数の低下に伴って次第に負の値に移行していくことが明らかになった。 $da/dN$  -  $\Delta K$  関係においては  $da/dN$  は FC が最も大きく、FCD が最も小さく、FCV は前二者の中間となり、3 種類の鑄鉄回転円板での材料依存性が顕著に表れる結果となった。これに対して、 $da/dN$  -  $\Delta J$  関係においては  $da/dN$  の大小関係には変化はないものの材料依存性は小さくなり、 $da/dN$  は約一桁のバラツキ範囲内で  $\Delta J$  によって評価できることがわかった。

ところで、J 積分の FEM 解析による計算は多くの費用と時間を要し、一般に容易ではないことから簡易的な鑄鉄回転円板の疲労き裂伝ば速度の評価法を試みた。すなわち、 $\Delta K$  を 3 種



類の材料の静的引張強さ $\sigma_b$ で除したパラメータを用いて  $da/dN$  を再整理したところ、その材料依存性はなくなり、3種類の鋳鉄回転円板の疲労き裂伝ば速度は一本のマスターカーブによって統一的に整理できることがわかった。

一方、回転円板の疲労試験結果を同一材料の単軸 CCT 試験片による応力比  $R = 0$  のもとでの引張疲労試験結果と対応させたところ、 $da/dN - \Delta K$  関係並びに  $da/dN - \Delta J$  関係のいずれにおいても単軸 CCT 試験片による結果の延長線上に回転円板の試験結果が存在することが明らかになった。したがって、単軸での疲労き裂伝ば試験結果から回転円板の疲労き裂伝ば速度を推定することが可能となり、徳に  $\Delta K / \sigma_b$  パラメータを用いれば、回転円板の  $da/dN$  は材料に依存することなく単軸疲労試験結果から簡便に推定できることがわかった。

## 薄膜機能素子に関する研究

辻野啓一（短期大学部 自動車工業科）

### 研究の必要性および目的

近年、化石燃料の大量使用により、大気中の窒素酸化物あるいは二酸化炭素の増加を招き、地球の環境悪化（大気汚染、温暖化等）が問題になっている。これらの対策としては、（消費エネルギー量の削減を除けば）以下の二通りの方法が考えられる。すなわち  
第一に化石燃料の使用時のエネルギー効率を現在より向上させ、必要なエネルギーを得るための化石燃料の使用量の削減を可能にする。

第二は原子力、自然エネルギー（太陽光、風力等）のような新たなエネルギー源の更なる開発を促進する。

ここで第二の方法の内、前者は安全性の問題にコンセンサスが得られておらず地球環境の大規模な破壊の危険性を唱えるひとは少なくない。後者は望ましいエネルギー利用の形態であると考えるが、気象条件に左右されたり、利用できるエネルギー密度が低い等の欠点がある。それゆえ現段階では化石燃料の利用効率を向上させることが有効であると考えられる。

またわが国を含め全消費エネルギーに対する電気エネルギーの割合は高く、さらに増加すると考えられる。この発電効率の向上に寄与すべく、近年燃料電池の開発が本格的に行われている。

燃料電池は開発の順番により便宜的に第1 - 第3世代の燃料電池と分類され、順にリン酸型（PAFC）、熔融炭酸塩型（MCFC）、固体電解質型（SOFC）が該当する。このうち、いちばん新しく研究され出したのが SOFC であり他の燃料電池に比べ、燃料ガスの改質器や CO 変成器を必要とせず、エネルギー変換効率もこれらのうちで最も高く実用化に向けての研究が進められているが、まだ多くの問題点が残されている。

このような状況にあり、本研究課題の目的はこの SOFC の実用化への問題点を整理し、おもに固体電解質の製法、電気特性の改良を行い、もって本格的実用化への一助とすることにある。

## 分担研究課題の中間報告

本研究は、平成3年度に発足し当該年度はおもに調査研究を行った。

これまで試みられた安定化ジルコニア固体電解質薄膜の製造方法をまとめると下の表のようになる。

方 法	原 料	製 造 温 度	反 応 ガ ス, そ の 他
プラズマ溶射	酸化物粉末		空気中, Ar, N <sub>2</sub>
CVD	塩化物 (有機金属化合物)	1000℃～(500℃～)	CO, H <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O など
プラズマCVD	塩化物 有機金属化合物	300～400℃	CO, H <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O など
MoCVD	有機金属化合物	150℃程度	H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> など
EVD	塩化物	1000℃～	H <sub>2</sub> O
高周波スパッタ法	酸化物	100～300℃	Ar, O <sub>2</sub>
真空蒸着法	金属		
スリップ キャストイング			
噴霧熱分解法	金属酸塩	500℃～	空気

上記の製法は各々長所短所があるが現段階で最も実用段階に近い SOFC が得られている方法は、アメリカ、ウェスティングハウス (WH) 社が用いている EVD 法である。

わが国では、高周波スパッタ法による研究も行われており、これが実用化されれば製造装置のコストが高価にならず、大企業でなくとも製造が可能になる。

よって本課題では高周波スパッタ法による研究を行うため装置のセットアップを終え、現在の進捗状況は基礎的なデータをとる段階である。