

【研究論文】

【令和2年度～令和3年度 県単独試験研究】

## 先端解析技術を活かした材料物性と組織の研究

曾根 宏, 浦 啓祐<sup>\*1</sup>, 遠藤 崇正, 伊藤 桂介

材料開発・分析技術部

(\*1現 自動車産業振興室)

新工法による製品開発や新材料開発において、大規模計算によるシミュレーションや放射光施設、中性子線実験施設等を利用した例がある一方で、規模の小さな開発案件についてはトライアンドエラーによる開発が多く、組成や加工条件等の違いがどのように物性や製品の出来映えに影響しているのか不明なまま、製品製造時や完成品に不具合がなければそのまま開発は終了となっていた。

本研究では、プレス加工製品とセラミックスシンチレータを対象とし、物性と材料組織・組成との関連性、加工条件等と材料組織との関連性を解明し、材料物性の向上や品質向上につなげ、企業の技術開発力向上につなげることを目的とする。

プレス加工製品については当センター保有の分析機器を用いて組織観察等を行い、プレス工程の改善に資する情報が得られ、セラミックスシンチレータについては透光性に影響を与える焼結条件に関する情報を得たので報告する。

キーワード：プレス加工, シンチレータ, 走査電子顕微鏡, 焼結

### 1 緒言

新工法による製品開発や新材料開発において、大規模計算によるシミュレーションや放射光施設、中性子線実験施設等を利用した例がある一方で、規模の小さな開発案件についてはトライアンドエラーによる開発が多く、組成や加工条件等の違いがどのように物性や製品の出来映えに影響しているのか不明なまま、製品製造時や完成品に不具合がなければそのまま開発は終了となっていた。

プレス加工製品の開発では、品質工学の観点<sup>1)</sup>やシミュレーションを用いて<sup>2), 3)</sup>品質向上や成形性の向上を目的に数多くの開発が続けられてきた。その一方で金型と母材の摩擦・摩耗によるキズ・割れ・シワ・破断・バリなどの発生や加工硬化・潤滑不良などに伴う成形不良は常に発生し、シミュレーションや経験だけでは原因を解明することができないこともあり、様々な視点からの評価技術・知見が求められている。

本研究ではこうした状況に応えるため、不良解析に必要な評価技術を調査し、走査電子顕微鏡による表面観察・破断面観察、XRD等による極点図からの配向特性考察を行いプレス加工における不良原因の解明に資する情報を得ることに加え、その情報を生かした工程改善を目的とする。

一方透光性セラミックスは1950年代にCobleらにより実証され<sup>4)</sup>、多くの研究がなされてきたが、近年は単結晶の代替ではなく、結晶育成では困難な材料合成が期待されている<sup>5)</sup>。

放射線検出を目的としたシンチレータは、放射線と物質と相互作用を起こす際、放射線のエネルギーを多く吸収しなければならない。放射線の種類により異なるが、ガンマ線の場合は有効原子番号が大きく、密度が高い必要がある。さらにシンチレーション発光を捉えるため、透明でなければならない。これらの条件を満たす素材として、Ce:Gd<sub>3</sub>(Ga, Al)<sub>5</sub>O<sub>2</sub> (以下Ce:GAGGと記述する)単結晶や光学セラミックスが挙げられる。Kurosawaらはパルス通電焼結機を用いてCe:GAGGの透光性セラミックスシンチレータの開発に成功しており<sup>6)</sup>、実用化が期待されている。これらは高速に焼結実験のできるパルス通電焼結機を用い、多数の実験から添加剤、焼結条件の最適組合わせを決定している。

本研究ではCe:GAGGの一部サイトを希土類に置き換え放射線応答を変化させた素材の焼結方法について、加圧力と加熱のタイミングに関する情報を得て、透光性を向上させることを目的とした。

## 2 実験方法

### 2.1 プレス加工製品

サンプルとして加工時にある特定の位置にバリが生じるSUS304製プレス加工製品を用いた。表面の組織観察のため、王水を用いたエッチング処理条件の探索を行った。

既報では、日立ハイテック製SU5000に装備したEDAX PegasusEDS/EBSPを用いて極点図を報告<sup>7)</sup>したが、今回は極点図から配向方向に関する解析を行った。

日立ハイテック製SU5000を用いてプレス加工製品剪断面の二次電子像を観察した。プレス加工時の加工製品への力を類推するため、前処理は行わず、断面を検出器に直接向けて加速電圧15kVで観察した。

### 2.2 セラミックスシンチレータ

酸化ガリウム、酸化ガドリニウム、酸化セリウム、酸化アルミニウム、酸化セリウム以外の希土類酸化物をCe:GAGG(REE exc Ce 5%)の化学量論比から外れない割合で均一に混合し、その混合体を電気炉内で加熱し、高温合成を行った。これら前駆体固相間の反応は固相内の原子またはイオンの拡散によって成されるため、一般に数百度から千数百度の高温を要する<sup>8)</sup>。本実験でも同様の温度帯で加熱した。電気炉はネムス製SS1700B4Sを用い、大気雰囲気中で高温合成した。そこで得たCe:GAGG(REE exc Ce 5%)原料粉末を東洋炭素製等方性黒鉛(ISO-68)の内径20mmのダイス、同素材の直径20mmのパンチを組み合わせ焼結型としたものにパッキングし、パルス通電焼結装置(住友石炭鉱業製Dr.SinterSPS7.40:図1)にセットした。



図1 パルス通電焼結装置 Dr.SinterSPS7.40

焼結温度はパルス通電焼結装置の電流量で制御した。焼結時間は全サンプル同条件で焼結温度、加圧力、加圧タイミングをパラメーターとして焼結した。各条件の焼結サンプルを板状に切断し両面を研磨した。

## 3 実験結果及び考察

### 3.1 プレス加工製品 表面観察

図2に王水に30秒浸漬したサンプル写真を示す。粗研磨後にもかかわらず組織が露出しており、各観察に利用できることが分かった。

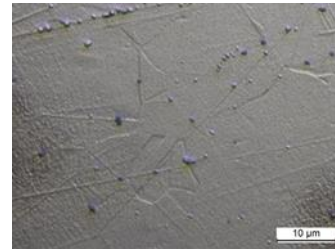


図2 エッチング後サンプル

SUS304製プレス加工製品の正常品とエラー品では表面組織に違いが見られず、不具合の原因は素材由来ではないことが推測された。

### 3.2 プレス加工製品 結晶方位

図3に既報<sup>7)</sup>で報告した極点図を示す。図3より、試料の結晶方位がランダムな分布ではなく、配向性を持っていることがわかる。図4に{111}面を示す。図3と図4より圧延することで面心立方格子FCCのすべり面に配向していることが分かった。

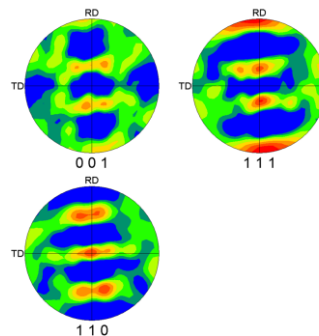


図3 極点図

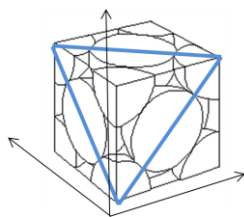


図4 {111}配向面

SUS304製プレス加工製品の正常品とエラー品では結晶方位に違いが見られず、不具合の原因は素材の圧延加工由来ではないことが推測された。

### 3.3 プレス加工製品 剪断面観察

図5にエラー品 加工時の流れ方向・その反対側断面の二次電子像を示す。

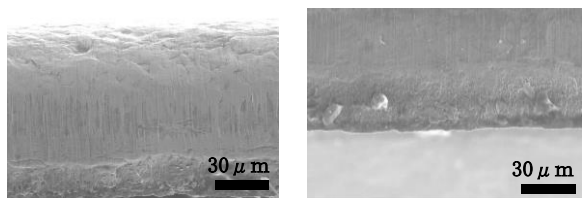


図5 二次電子像 右:流れ方向断面  
左:反対側断面

流れ方向断面のみに破断面があり、バリの発生位置の一致することから製品の不具合の原因であることが推測された。流れ方向面の金型のクリアランスを小さくし、送り速度を小さくすることで、不具合が解消された。

### 3.4 セラミックスシンチレータ

図6に各条件で焼結したサンプル写真を示す。パルス通電焼結装置の場合、昇温前に所定の全荷重を付加し、焼結中これを維持するプロセスが広く用いられる<sup>9)</sup>。そのプロセスで低圧を付加したものが「加圧力 低圧」、高圧を付加したものが「加圧力 高圧」、焼結が始まる温度より高く黒鉛の移動速度距離<sup>10)</sup>が全焼結時間中で1mm以下になる温度で全加重を付加するプロセスが「加圧力タイミング 低圧」である。「加圧力 低圧」と「加圧力タイミング 低圧」の加圧力は同じである。「加圧力タイミング 低圧」のCe:GAGG(REE exc Ce 5%)は直線透光性があることから、加圧温度も透光性に影響することが分かった。加圧温度を変化させることで透光性が向上すること<sup>11) 12) 13) 14) 15)</sup>、メカニズムとして、閉気孔が小さくなり、数も減ることが報告されている<sup>9)</sup>が、本実験で用

いたサンプルでは日立ハイテク製SU5000を用いて走査二次電子像で組織を観察したところ違いは見られなかった。可視光の吸収に関わる電子構造も影響していることが予想される。



図6 Ce:GAGG(REE exc Ce 5%)セラミックス

左:加圧力 低圧

中:加圧力 高圧

右:加圧力タイミング 低圧

## 4 結言

SUS304プレス加工製品の解析とその情報から工程改善を行った。セラミックスシンチレータの焼結条件の探索を行った。その結果、以下の知見が得られた。

- (1) SUS304プレス加工製品のエッチング処理、配向特性、二次電子像観察を行い、情報獲得に必要な前処理の最適条件、物性に関する情報を得た。
- (2) SUS304プレス加工製品のエッチング処理からの表面観察、配向特性の解析から、素材の圧延板の品質は安定しており、不具合の原因である可能性が低いことが分かった。
- (3) SUS304プレス加工製品の剪断面観察から加工時の破断が不具合の原因である可能性が高いことが分かった。
- (4) SUS304プレス加工製品の加工時に破断が発生しないよう、金型のクリアランスを調整したことで、不具合が解消した。
- (5) Ce:GAGG(REE exc Ce 5%)セラミックスの直線透光性を出す条件として加圧力、加重付加温度が影響することが分かった。
- (6) Ce:GAGG(REE exc Ce 5%)セラミックスの焼結条件を変えたサンプルで、組織の違いが見られなかったため、不純物の吸収、空隙の散乱の他に可視光の吸収に関わる電子構造が影響していることが予測された。

参考文献

- 1) 夜久仁,プレス部品の品質解析,品質管理,1975-11.26(11臨増).1383-1387
- 2) 矢野裕司 他,成形シミュレーション結果を用いたプレス部品の強度解析に関する基礎評価,平成10年度塑性加工春季講演会講演論文集,1998.407-408
- 3) 粟生英之 他,CAEによる自動車部品のプレス成形性解析,Mitsubishi Motors Technical Review. 1992-3. 4. 51-63
- 4) C. Greskovich and J. P. Chernoch: J. Appl Phys. 44(1974)4599
- 5) A. Ikesue: The Review of Laser Engineering 47(2019)421
- 6) S. Kurosawa: The Review of Laser Engineering 47(2019)433
- 7) 浦啓祐 他,プレス加工技術高度化高品質化に関する技術調査,宮城県産業技術総合センター研究報告, 2020, No17, 93-94
- 8) (公社)日本セラミックス協会編 セラミック工学ハンドブック第2版 116. 技報堂
- 9) 森田孝治 放電プラズマ焼結 (SPS) 装置を用いた透光性セラミックスの創製 MTERE2 53(2014) 3-11
- 10) 山内 繁, 佐々 正 炭素の化学的性質 炭素 1971年 67号 p140-147
- 11) L. An, A. Ito and T. Goto: J. Am. Ceram. Soc., 94(2011), 695-698
- 12) L. An, A. Ito and T. Goto: J. Eur. Ceram. Soc., 31(2011), 1597-1302.
- 13) R. Chaim, Z. Shen and M. Nygren: J. Mater. Res., 19(2004), 2527-2531.
- 14) C. Wang and Z. Zhao: Scripta Mater., 61(2009), 193-196.
- 15) S. Grasso, C. Hu, G. Maizza, B. -N. Kim and Y. Sakka: J. Am. Ceram. Soc., 94(2010), 1405-1409.