

平成30年度
戦略的基盤技術高度化・連携支援事業
戦略的基盤技術高度化支援事業

「メタセラ材料のレオロジー特性を利用した
新熱間成形加工プロセス技術の開発」

研究開発成果等報告書

2019年5月

担当局 東北経済産業局
補助事業者 公益財団法人みやぎ産業振興機構

目 次

第1章 研究開発の概要	
1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標P.1
1-2 研究体制P.7
(研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者)	
1-3 成果概要P.9
1-4 当該研究開発の連絡窓口P.13
第2章 本論P.14
・【1-1】メタセラ材料の一軸加圧成形技術の開発P.14
・【1-2】メタセラ材料の無加圧焼結技術の開発P.15
・【1-3】メタセラ材料の過冷却液体域における熱間成形加工プロセス技術の開発P.17
・【2-1】体積抵抗率特性の評価P.22
・【2-2】機械的性質の評価P.23
・【3-1】メタセラ材料の伝導機構の解明P.25
・【4-1】大型モデル器の設計・製作P.28
・【4-2】大型モデル器の性能評価P.30
最終章 全体総括P.35

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

1-1-1 研究開発の概要

メタセラ材料は、複合化する金属粒子の形状と体積率で体積抵抗率が制御できる新規抵抗材料であり、この材料のSPS材を用いた小型モデル抵抗器は、従来品と比較して容積1/2、重量1/3、インダクタンス1/20の画期的な特性を示す。このため、業界では本材料の大型抵抗器への適用の要望が強い。本事業ではメタセラ材料のレオロジー特性を利用した新熱間成形加工技術を高度化し、大型部材の製造に適したプロセス技術を開発する。

1-1-2 研究開発の背景

◎研究開発のフロー及び本事業の位置付け

電力業界、鉄道業界、重電メーカーの抵抗器に対するニーズは小型化・低コスト化・脱レアメタル・低インダクタンス化等である。これに応えるべく、新規抵抗材料である世界初のメタセラ材料の開発に係る高度化研究を行い、SPS焼結法(放電プラズマ焼結法)により製造した材料を用いた小型モデル抵抗器(電力用中性点接地抵抗器および鉄道車両用コンプレッサー抵抗器等の補助回路抵抗器)を製作し、性能を評価した。その結果、この抵抗器は従来金属抵抗材料を用いた抵抗器に比べ、容積が1/2に、重量が1/3に、インダクタンスが1/20になるなど画期的な成果が得られた。

他方、業界からはメタセラ材料の大型抵抗器(電力用フィルター抵抗器)や大型面状ヒーター(鉄道車両用融雪装置)への適用の要望が強く、実用サイズに近い大型部材を用いた大型モデル器での性能評価による実証が必要である。しかし、SPS焼結法は、一般的に研究開発向きのため大型部材の製造が難しく、また生産性も低い。

本提案事業では金属ガラスで用いられている過冷却液体域における熱間成形加工技術をメタセラ材料へ適用し、メタセラ材料の大型部材の製造と量産材料製造プロセスを開発する。東北大学は金属ガラス研究のメッカであり、高い熱間成形加工技術を有しており、メタセラ材料の熱間成形加工プロセス技術の高度化については東北大学との連携が必要である。後述するように予備実験で過冷却液体での熱間成形加工が可能であるとの見通しを得たので本事業を提案した。

本提案では新しい熱間成形加工装置を購入し、材料製造プロセス技術の高度化を目指して、メタセラ材料のレオロジー特性を利用した新熱間成形加工プロセスを開発し実用化する。提案する技術は業界初のチャレンジングな技術である。レオロジー特性とはメタセラ材料を過冷却液体域の温度範囲に加熱した時に発現する粘性流動の特性を示す。

◎メタセラ材料を抵抗器へ適用した場合の効果

メタセラ材料を適用した小型モデル抵抗器と従来金属抵抗体抵抗器を比較して、メタセラ材料適用の効果が絶大であることを確認した(図1)。メタセラ材料はインダクタンスが極めて小さいため、フィルター抵抗器等に応用することにより、電力品質を大幅に改善できる。

抵抗器性能比較

- 容積 約 1/2
- 重量 1/3 以下
- インダクタンス 1/20以下

【比較対象とする抵抗器】

◎中性点接地抵抗器(補助回路抵抗器)

定格:66/V3kV 100A 10sec 381Ω

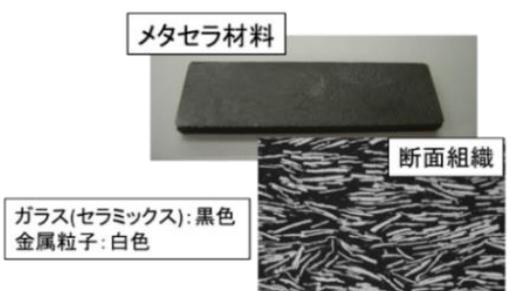
本提案事業の目標(従来法の達成状況との比較)

	比較項目	従来金属抵抗体	SPS焼結(従来技術)	本提案事業(新技術)
製品の特性比較	容積	100%	50%	50%
	重量	100%	28%	28%
	インダクタンス	100%	3.5%	3.5%
	コスト	100%	90% (生産性が悪い)	60%(目標)
大型部材及び生産性比較	製造可能サイズ	形状に制約あり(波型)集積度が悪い	120×100mm (大型部材の製造が困難)	210×148mm (目標:A5サイズ)
	生産性(従来技術と同体積で換算)	—	2枚/日	約40枚/日

図1 メタセラ材料の抵抗器への適用効果

◎メタセラ材料の特長

- 薄円盤状金属粒子とガラス(セラミックス)からなる複合材料(ソーダ石灰ガラス/35%~60vol%NiCr)である(図2)。
- 薄円盤状金属粒子の体積率とアスペクト比により体積抵抗率を制御でき、従来金属材料とは異なる範囲の体積抵抗率を有する新しい抵抗材料である(図3、4)。また、メタセラ材料は金属抵抗体と比較して右下図に示すような画期的な特徴を有する。



メタセラ材料

断面組織

ガラス(セラミックス): 黒色
金属粒子: 白色

金属抵抗体とメタセラ材料の特徴比較

- 小型化**
 - 体積抵抗率の制御による板状化で集積度向上
- 軽量化**
 - ガラスの複合化による重量減少
 - 抵抗体使用枚数の削減
- レアメタル削減**
 - ガラスの複合化によるレアメタル使用量の減少
- 低インダクタンス化**
 - 抵抗体長さの縮小による低インダクタンス化
 - 近接積層構造が可能となるため無誘導効果が大きい
- 設計上の利点**
 - 形状に拘わらずにオームの法則を適用できる

図2 メタセラ材料と断面組織

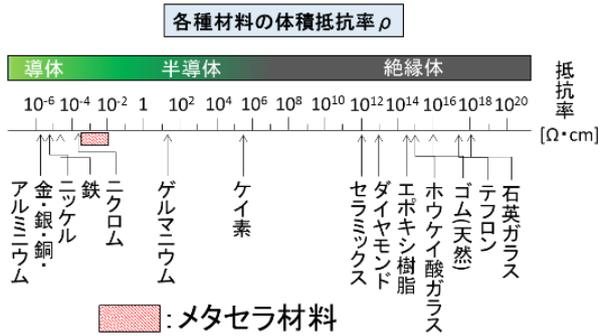


図3 各種材料の体積抵抗率

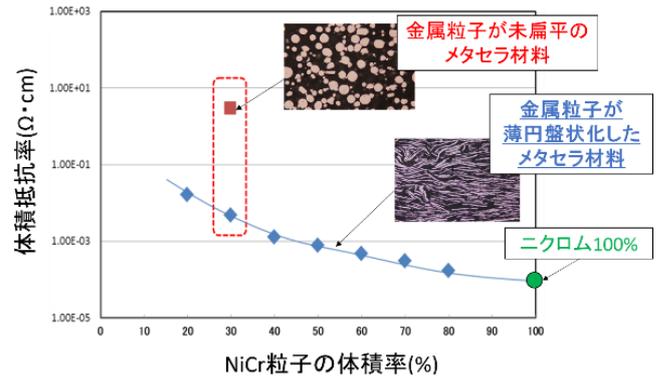


図4 体積抵抗率と Ni-Cr 合金粒子の体積率

◎川下製造業者等の抱える課題及びニーズ

国内外問わず、発電所及び変電所には様々な種類の高電圧・大電流用抵抗器が設置されている(図5)。この抵抗器は送配電システムへの落雷等の異常電圧発生時に主要な装置を保護する機能や、再生可能エネルギーの普及によって増加傾向にある分散型電源による高調波を抑制する役割を担い、電力品質の安定化に必要な不可欠な装置となっている。しかし、現状の抵抗器は大多数が金属(鋳物・ニクロム)抵抗体によって構成されており、固有の体積抵抗率を持つことから断面積と長さによる抵抗調整を行う必要があり、大型化し、コスト高である。

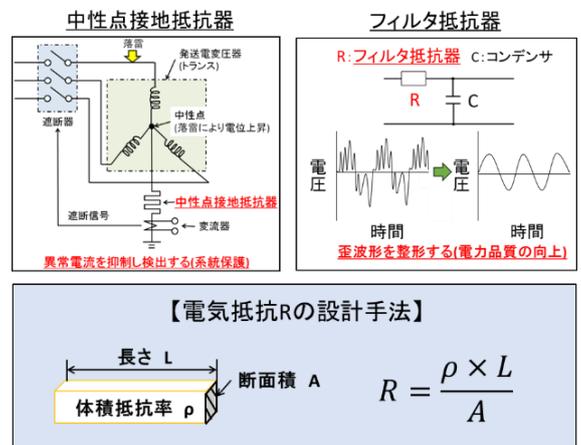


図5 電力会社・IPP(独立系発電事業者)向け抵抗器及び電気抵抗 R の設計手法

電力業界では上記の分散型電源の増加による系統電圧の乱れに対する電力品質の安定及び電力システムや機器の保護のため低インダクタンスの抵抗器の要望が強く(図6)、用地・建物の取得費用低減及び再生可能エネルギーの普及に向けて小型・低コスト化が要求されている。また、ニッケル等のレアメタルは国内資源が乏しいため、資源の有効利用の観点から、ニッケル等のレアメタル削減による省資源化のニーズは強い。さらに、海外品との差別化を図るには、従来の金属抵抗体では解決できない低インダクタンスの実現に向けた高機能化の要求が強い。そして、抵抗器は電力業界のみならず鉄道や産業用途でも広く利用されており、それぞれの業界においても同種のニーズを抱えている。

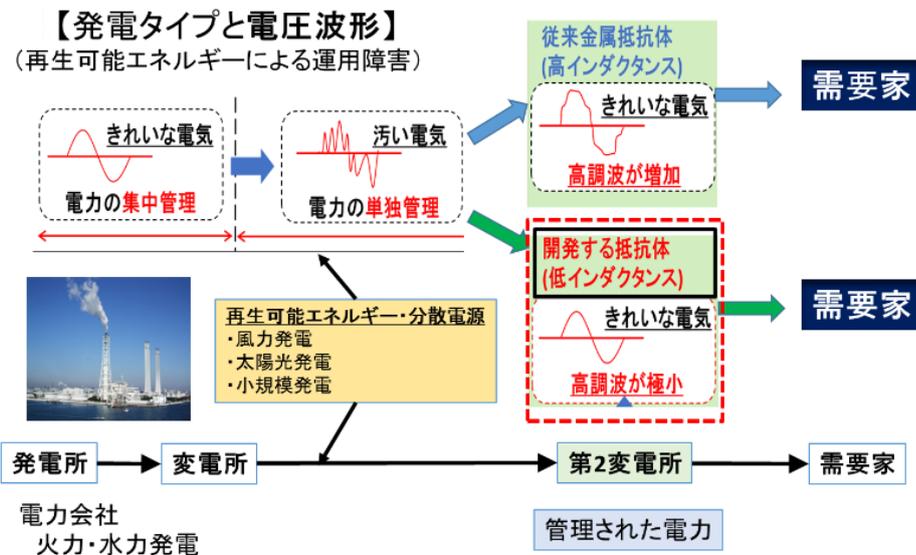


図6 発電タイプとメタセラ材料適用による電圧波形の向上

現状、上述したようなニーズに対しては抵抗体形状に関する研究が行われているが、金属抵抗体は体積抵抗率を制御できないため根本的な解決がなされていない。それに対して、メタセラ材料は体積抵抗率を制御できるため、上述のニーズに応えることができる唯一の抵抗材料であり、その実用化が期待されている。

◎研究開発の目的

本事業に取り組む前からメタセラ材料の開発を進めてきた。そして、薄円盤状化させた金属粒子とガラス(セラミックス)の複合粉末をSPS焼結することで、目標の電気的特性及び機械的性質を満足する高密度な抵抗体の作製に成功した。更に、補助回路抵抗器を想定した小型モデル抵抗器の設計・製作・性能評価を行い、電力会社及び鉄道会社からは高い評価を得た。

他方、業界ではメタセラ材料の大型抵抗器や大型面状ヒーターへの適用の要望が強くなり、従来技術であるSPS焼結に替わる、メタセラ材料の大型部材が製造可能で、生産性の高い新たな材料製造プロセス技術の開発が求められている。

そこで、本事業では新たに「メタセラ材料のレオロジー特性を利用した新熱間成形加工プロセス技術」や周辺技術(メタセラ材料の伝導機構等)の高度化を行い、大型部材が製造でき生産性の高い新しい材料製造プロセスの創生を目指した。また、本事業の最終製品について、大型部材の製造に成功すれば、大型抵抗器への適用拡大やジュール熱を利用した軽量で面状均一精密加熱が必要な大型ヒーターとして鉄道車両用融雪装置等への適用が可能となる。

◎従来技術での課題

従来、メタセラ材料はSPS焼結で製造されてきた。代表的な粉末焼結法と新技術を生産性・大型部材製造の観点から比較したものを図7に示す。SPS焼結を代表とする加圧焼結法は金属とガラス(セラミックス)の複合材料の高密度焼結に適しており、優れた機械的性質が得られること等の利点を有するが、大型部材の製造には向かず、生産性が悪いという欠点を有する。

一方、無加圧焼結法は焼結体の緻密化が加圧焼結法ほど進行せず、機械的性質は悪いが、生産性・大型部材の焼結には適している。以上のことから、メタセラ材料を大型抵抗器へ適用するための焼結法としては、無加圧焼結法が適しており、無加圧焼結体の緻密化は後述する過冷却液体域における熱間成形加工過程で行うこととする。

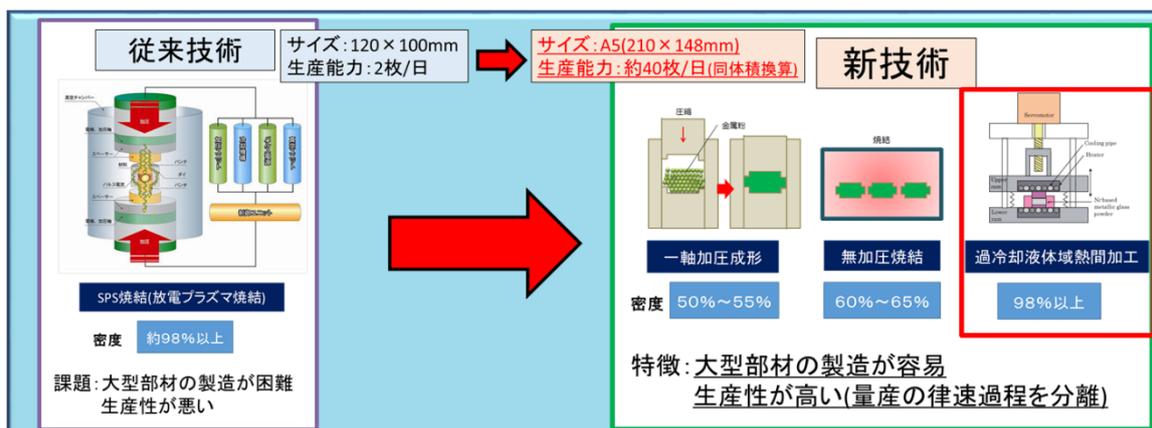
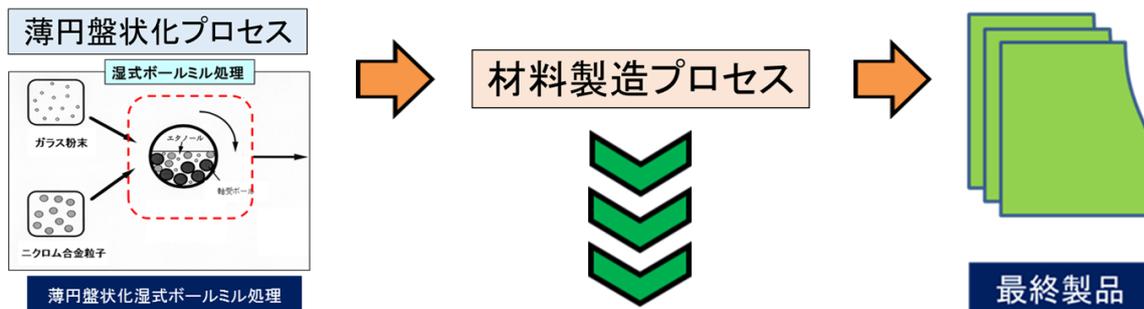
	焼結法	密度	生産性	大型部材
加圧焼結法	ホットプレス法	○	X	X
	SPS焼結法	○	X	X
	HIP法	◎	X	X
無加圧焼結法	無加圧焼結法	△	○	○

成形法	密度	生産性	大型部材
無加圧焼結＋ 熱間成形加工	○	○	○

図7 代表的な粉末焼結法と新技術の比較

◎従来技術と新技術の違い

従来技術を用いた製造プロセスは、金属粒子の薄円盤状化プロセスと複合粉末（薄円盤状金属粒子とガラスマトリックスからなる）のSPS焼結プロセスからなり、大型部材の製造には適していない。本事業では大型部材が製造でき、生産性の高い新技術としてメタセラ材料のレオロジー特性を利用した熱間成形加工技術を含む新材料製造プロセス技術を開発する。すなわち新材料製造プロセスは①金属粒子の薄円盤状化プロセス、②複合粉末の一軸加圧成形プロセス、③無加圧焼結プロセスおよび④過冷却液体域における熱間成形加工プロセスの4つのプロセスからなり、焼結過程と成形加工過程を分離したのが特徴である。無加圧焼結で密度(理論密度に対して)60%~65%の焼結体を製造し、その後、レオロジー特性を利用した過冷却液体域における熱間成形加工により、材料の緻密化と大型化を図り、密度は98%以上とする。新材料製造プロセスは生産上の律速過程である焼結過程と熱間成形加工を分離した生産性の優れた製造プロセスである。



1-1-3 研究開発の高度化目標及び技術的目標値

◎新技術を実現するために解決すべき研究課題

(十) 材料製造プロセスに係る技術に関する事項

1 材料製造プロセス技術に係る技術において達成すべき高度化目標

(3) 川下分野横断的な共通の事項

①川下製造業者等の共通の課題及びニーズ

ア. 高効率な製造プロセスの実現 オ. グローバル競争に対応するコスト低減

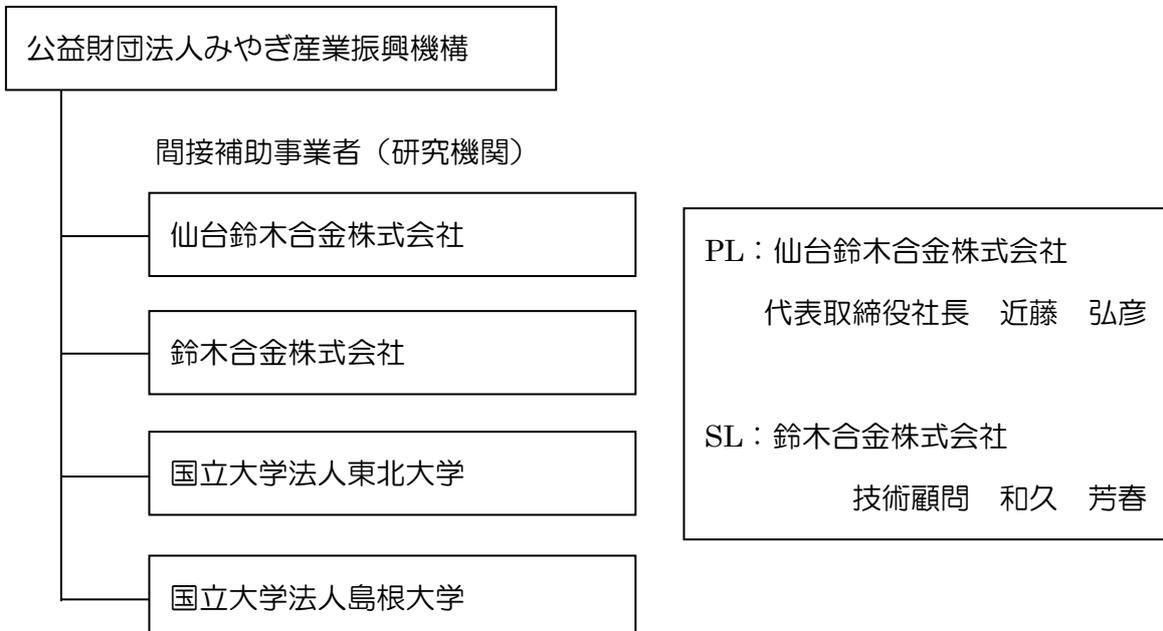
従来技術のSPS焼結法では生産性が低くコストも高くなり、大型部材の製造ができない。そのため、本研究開発は材料製造プロセスの生産性向上及び低コスト化に係る技術の高度化を図る。研究課題は次表の通りで、それぞれに対し目標を設定して取り組んだ。

研究課題	目標
【1-1】メタセラ材料の一軸加圧成形技術の開発	◎ハンドリング可能な保形性を有すること ◎理論密度の50~55%の達成
【1-2】メタセラ材料の無加圧焼結技術の開発	◎理論密度の60~65%の達成
【1-3】メタセラ材料の過冷却液体域における熱間成形加工プロセス技術の開発	◎金属体積率のバラツキ±5%以内 ◎理論密度98%以上 ◎加工率30%以上
【2-1】体積抵抗率特性の評価	◎体積抵抗率のバラツキ±20%以内
【2-2】機械的性質の評価	◎曲げ強度150MPa以上 ◎破壊靱性値3.0MPa・m ^{1/2} 以上
【3-1】メタセラ材料の伝導機構の解明	◎伝導機構の解明
【4-1】大型モデル器の設計・製作	◎1/4スケールのフィルター抵抗器の設計・製作（電力用モデル器） ◎1/1スケールの鉄道車両用融雪装置の設計・製作（鉄道用モデル器）
【4-2】大型モデル器の性能評価	◎電力用モデル器の信頼性評価試験及び電流・電圧波形の分析 ◎鉄道用モデル器の信頼性評価試験及び実使用を想定した熱伝達量の検証試験の実施

1-2 研究体制

1-2-1 研究組織・管理体制

補助事業者（事業管理機関）



1-2-2 研究者氏名及び協力者

【補助事業者（事業管理機関）】

公益財団法人みやぎ産業振興機構

氏名	所属・役職
熊谷 実	産業育成支援部 部長
清正 真砂	産業育成支援部 地域連携推進課 課長
石川 仁	産業育成支援部 地域連携推進課 課長補佐
菅原 崇	産業育成支援部 地域連携推進課 主査
小野寺 桂三	産業育成支援部 地域連携推進課 技術力向上専門員

【間接補助事業者（研究機関）】

仙台鈴木合金株式会社

氏名	所属・役職
近藤 弘彦	代表取締役社長
開山 善則	製造課 課長
三塚 京	業務課 課長

鈴木合金株式会社

氏名	所属・役職
和久 芳春	技術顧問
春井 眞二	常務取締役開発本部長
勝山 浩道	開発本部 主任
浜野 大輝	開発本部 主任

国立大学法人東北大学

氏名	所属・役職
吉見 享祐	工学研究科 教授

国立大学法人島根大学

氏名	所属・役職
北川 裕之	総合理工学研究科 准教授

【アドバイザー】

氏名	所属・役職
水内 潔	地方独立行政法人大阪産業技術研究所森ノ宮センター 物質・材料研究部 研究フェロー
久保 隆彦	近鉄車両エンジニアリング株式会社 取締役企画開発事業部長

安齋 浩一	国立大学法人東北大学 工学研究科 教授
辻 良夫	

1-3 成果概要

以下に示すとおり、熱間成形加工プロセスによる複合材料の新たな製造技術の開発に向けて、各要素技術の高度化を計り、当初の目標を概ね達成することができた。一部目標を達成していないものもあるが、今後の追加研究によって解決できるものと考えている。

【1-1】メタセラ材料の一軸加圧成形技術の開発

本事業で購入した一軸加圧成形装置を用いて、ソーダ石灰ガラス (B200) -30~60vol%NiCr の複合粉末を、70×70mm 用の金属型内で上下に均一に加圧力を負荷することで、理論密度に対する目標値 (50~55%) を達成した。一軸加圧成形時にクラック等の欠陥が生じたが、バインダーを添加することで欠陥のない一軸加圧成形体を製作できた。

また、熱間成形加工性の向上のために、マトリックスであるガラス材質を B200 からホウケイ酸ガラスへと変更したが、ホウケイ酸ガラスをマトリックスとしたメタセラ材料においても、バインダーの添加並びに加圧力の負荷により、理論密度に対する目標値を達成し、欠陥のない一軸加圧成形体を製作できた。

100×100mm の大型サイズの一軸加圧成形体については、現有一軸加圧成形装置では加圧力が足りないが、より大型の装置を使用すれば、理論密度に対する目標値の達成は可能と考える。

【1-2】メタセラ材料の無加圧焼結技術の開発

B200-30~60vol%NiCr の 70×70mm の一軸加圧成形体を、N₂ ガス雰囲気下で加熱温度、保持時間を調整して無加圧焼結を行い、試料の酸化を抑制した上で理論密度に対する目標値 (60~65%) を達成した。さらなる、酸化抑制のために、2 度の昇温により酸化が進行すると考え、熱間成形加工プロセスの昇温時に金型内で無加圧焼結を行ったところ、熱間成形加工材は金型内寸法通りに成形されており、一軸加圧成形体から無加圧焼結、熱間成形加工への一連の製造プロセスによる熱間成形加工材を製作できた。

【1-3】メタセラ材料の過冷却液体域における熱間成形加工プロセス技術の開発

B200 をマトリックスとしたメタセラ材料では、エタノール環境下でのボールミル処理によってガラス構造の変化が生じている可能性があり、Ni-Cr 合金粒子の扁平化が良好なエタノール処理で、アモルファス構造が変化しないガラス材の選定を行った。ホウケイ酸ガラスを選定して TMA（熱機械分析）を行ったところ、広い温度範囲にわたり明確な過冷却液体域を示し、Ni-Cr 合金粒子の扁平化も良好であり、過冷却液体域における熱間成形加工に適したガラス材質であることを明らかにした。

ホウケイ酸ガラス-30vol%NiCr の SPS 材を用いて TMA 曲線を測定し、粘性流動変形挙動を明らかにした。これより熱間成形加工の適正な温度範囲を決定し、その温度範囲において、N₂ ガス雰囲気下で、ホウケイ酸ガラス-30vol%NiCr の SPS 材(70×70mm)を用いて 120×120mm サイズの熱間成形加工を行った。熱間成形加工材は金型内寸法通りに成形されており、加工率の目標値（30%以上）は達成した。一方、熱間成形加工材の金属体積率のバラツキの大きさや密度が理論密度を上回る現象が生じている。その原因としては、①ホウケイ酸ガラスの密度の過小評価、②ホウケイ酸ガラスの一部が金型の隙間から“バリ”として生成され実質的な体積率が増加したこと等が考えられる。今後は熱間成形加工条件の適正化により、さらにバラツキを改善していく予定である。

ホウケイ酸ガラス-30vol%NiCr の SPS 材（120×100mm）を 2 枚重ねて、N₂ ガス雰囲気下で、A5 サイズ（210×148mm）の熱間成形加工を行った。A5 サイズ金型の四隅までは変形していなかったが、概ね金型内寸法通りに成形されていた。加熱温度が幾分低かったことが原因と考えており、今後、最適な熱間成形加工条件（加熱温度、金型形状）の確立が必要である。

【2-1】体積抵抗率特性の評価

ホウケイ酸ガラス-30vol%NiCr における熱間成形加工材の体積抵抗率特性の評価を行った。従来技術である SPS 焼結で作製した試料と比較して、ホウケイ酸ガラスをマトリックスとしたメタセラ材料では、体積抵抗率は同程度であったが、体積抵抗率のバラツキは±30%以内であり、目標とする±20%以内は達成できなかった。しかし、そのバラツキは熱間成形加工条件の適正化により改善可能と考えている。

【2-2】機械的性質の評価

B200-30vol%NiCr 及びホウケイ酸ガラス-30vol%NiCr における熱間成形加工材の機械的特性の評価（曲げ試験、破壊靱性試験）と断面組織観察を行った。従来技術である SP S 焼結で作製した試料と比較して、B200 をマトリックスとしたメタセラ材料の曲げ強度は、熱間成形加工材の中央部では同程度、伸展した部分である端部に近づくほど低くなった。一方、断面組織観察では、端部まで扁平金属粒子が分散していることを確認した。

ホウケイ酸ガラスをマトリックスとしたメタセラ材料では、曲げ強度は高く、破壊靱性値は同程度であり、目標とする機械的性質を達成した。また、断面組織観察では、B200 と同様に端部まで扁平金属粒子が分散していることを確認した。

メタセラ材料の破壊靱性値の向上については、そのメカニズムを明らかにするため、破壊靱性試験片の SEM 観察を行った。破面には扁平 Ni-Cr 合金粒子が“くびれ”を示しながら延性破壊している様子が見られ、扁平 Ni-Cr 合金粒子の分散が亀裂伝播の障害となり、破壊靱性値の向上に大きく寄与している。

【3-1】メタセラ材料の伝導機構の解明

メタセラ材料の伝導機構の解明に向けて、絶縁体中に導体粒子が均一に分散した複合材料の体積抵抗率を導体粒子の接触する確率によって表現した Scarisbrick の理論に基づいて、メタセラ材料の伝導機構に関するモデルの構築及び計算式の確立を行った。形状補正項の導入や測定因子の変形等により、メタセラ材料に適合する計算式に修正し、実用金属濃度（20~80vol%）のアスペクト比を変化させた焼結体を作製し、実験値と理論値の比較を行った。メタセラ材料の電気伝導は Ni-Cr 合金粒子接触による導電鎖の形成に由来することが分かった。また、メタセラ材料における Ni-Cr 合金粒子の扁平化は、抵抗体としての実用的な使用が見込まれる 40vol%以下の低濃度 Ni-Cr 領域において、体積抵抗率の精密制御に重要な役割を果たすことが確認された。

【4-1】大型モデル器の設計・製作

鉄道車両用として新幹線用接地抵抗器、電力用としてフィルター抵抗器を設計した。従来品と比較して、鉄道用の容積は 55%減、質量は 73%減、電力用の容積は 47%減、質量は 67%減の試算結果となった。

ホウケイ酸ガラス-30vol%NiCr の熱間成形加工材をモデル抵抗器用の抵抗体に加工し、絶縁物や金属加工物と合わせてモデル抵抗器の製作を行った。鉄道用モデル抵抗器は設計通りの容積及び質量であることを確認した。電力用モデル抵抗器は本事業中の熱間成形加工材の製造数が少ないため、想定していた箱数 6 箱から 2 箱に仕様を変更した。なお、今後熱間成形加工材の枚数を増やし、所定の数量の 6 箱を製作し、性能評価を実施する予定である。

【4-2】大型モデル器の性能評価

新幹線用接地抵抗器をターゲットに作製した鉄道車両用モデル抵抗器について、抵抗値測定及び温度上昇試験を行った。抵抗値は仕様を満足し、温度上昇試験では、温度上昇限度を超過しないことを確認した。

振動試験については、従来品の SPS 材を用いたモデル抵抗器では、鉄道車両用抵抗器の規格を満足したものが出来ており、熱間成形加工材は SPS 材と同程度の機械的性質を有していることから問題ないと推定した。

フィルター抵抗器をターゲットに作製した電力用モデル抵抗器について、抵抗値測定及び温度上昇試験を行った。ユニット単体ではあるが温度上昇限度を超過しないことを確認した。

1-4 当該研究開発の連絡窓口

【事業管理機関】

公益財団法人みやぎ産業振興機構

産業育成支援部 地域連携推進課 菅原 崇

〒982-0011

宮城県仙台市青葉区上杉1丁目14番地2号

TEL : 022-225-6638 FAX : 022-263-6923

E-mail : t-suga@joho-miyagi.or.jp

【研究機関】

仙台鈴木合金株式会社

代表取締役社長 近藤 弘彦

〒981-0122

宮城県宮城郡利府町菅谷字新産の原32番地

TEL : 022-356-5186 FAX : 022-356-5025

E-mail : seninfo@s-suzuki-gokin.co.jp

第2章 本論

【1-1】メタセラ材料の一軸加圧成形技術の開発

無加圧焼結法においては、まず一軸加圧成形体を作製することが必要である。島根大学と共に、高密度でハンドリング可能な保形性を有する一軸加圧成形体を作製するために、小型サイズ（ $\phi 10\text{mm}$ ）から大型サイズ（ $70\times 70\text{mm}$ 、 $100\times 100\text{mm}$ ）まで、一軸加圧成形条件の確立を試みた。本実験で使用した複合粉末には、絶縁母材としてB200及びホウケイ酸ガラス、複合化する導体粒子としてNiCr粉末を用いた。各組成に調整した混合粉末を、湿式ボールミルにより混合・扁平化处理し、複合粉末を製造した。複合粉末を試料形状に合わせて秤量し、金属型に充填した後、プレス成形を行い、一軸加圧成形体を作製した。

図8に大型サイズ（ $70\times 70\text{mm}$ 、 $100\times 100\text{mm}$ ）における金属体積率と相対密度の関係を示す。 $70\times 70\text{mm}$ においては、全ての金属体積率において、 400MPa （両面）の加圧力により、保形性の確保及び目標とする相対密度50～55%を達成した。

又、 $100\times 100\text{mm}$ においては、現有の一軸加圧成形装置の最大加圧力である 200MPa （両面）を負荷したが、目標とする密度を達成できなかつた。

大型の一軸加圧成形装置があれば、相対密度の目標値は達成可能と考える。

一方、当初想定していなかつた事象として、一軸加圧成形後の離型時に生じたと考えられるクラックや表面剥離が見受けられた。クラック等の欠陥は抵抗体として加工した際に残存する可能性があるため、欠陥のない一軸加圧成形体の作製を試みた。クラックを抑制するための複合粉末の結合剤として、バインダーを添加することとした。バインダーは粘性が高いアクリル酸系水系バインダーを使用したが、そのままでは粘度が高く、複合粉末と馴染まないために、メタセラ材料に合うよう水を加え濃度を調整した。一軸加圧成形体を作製後、脱脂工程として恒温槽で熱処理を行い、バインダーを除去した。

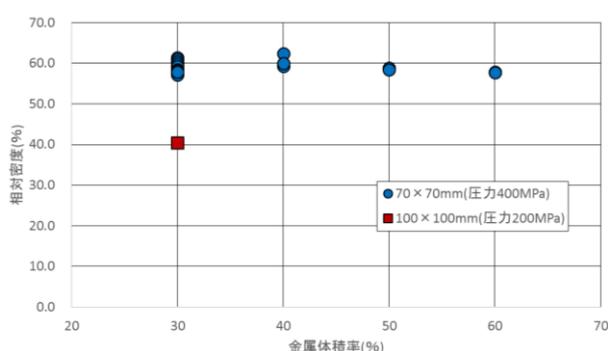


図8 大型サイズにおける金属体積率と相対密度の関係

図9にバインダーの有無による一軸加圧成形体の外観写真を示す。バインダーなしの場合、側面にクラックや表面剥離が見受けられるのに対し、バインダーを添加した場合、外観の目視確認では欠陥等は見当たらず、バインダーの添加はクラック等の抑制に対して有効であることを確認した。



図9 バインダーの有無による一軸加圧成形体の外観写真

(左：バインダーなし 右：バインダーあり)

続いて、サブテーマ【1-3】の熱間成形加工プロセスにおいて、ガラス材の変質が熱間成形加工性に悪影響を与えていると考え、絶縁母材をB200からホウケイ酸ガラスへと変更した。そのため、B200と同様にホウケイ酸ガラスにおいても、保形性と相対密度の目標を達成しているかどうかを確認した。

図10にホウケイ酸ガラス-30vol%NiCrの一軸加圧成形体を示す。φ30mmにおいては、バインダー添加及び400MPaの加圧力により、相対密度50.6%(目標：50~55%)を達成できた。また、この条件でクラックが存在しない、保形性の良い成形体を作製できた。B200と同様にホウケイ酸ガラスにおいても、バインダーの添加並びに400MPaを負荷することで、相対密度の目標を達成し、欠陥のない一軸加圧成形体を製作できた。



図10 φ30mm一軸加圧成形体
(ホウケイ酸ガラス-30vol%NiCr)

【1-2】メタセラ材料の無加圧焼結技術の開発

無加圧焼結法の生産性は高いが、加圧焼結と比較して高密度化が困難である。低密度材料の場合は、メタセラ材料の電気物性・機械物性が十分な性能を示すことができない。すなわち本課題においては生産性の高い高密度材料作製手法の確立を目指した。

メタセラ材料の無加圧焼結においては、初年度の実験で試料表面の酸化が確認された。そのため、焼結雰囲気及び一軸加圧成形時の加圧力による影響を分析し、高加圧力を負荷した一軸加圧成形体を用いて、N₂ガス雰囲気下で無加圧焼結を行うことで、酸化を大幅に抑制

できることを確認した。

図 11 に N₂ ガス雰囲気下で無加圧焼結した大型サイズ(70×70mm)の焼結体における NiCr 体積率と相対密度の関係を示す。金属体積率 30~60%の全ての組成で、目標とする相対密度 60~65%を達成した。また、金属体積率が小さいほど無加圧焼結体の相対密度は一軸加圧成形体のそれより向上している。

これは薄円盤状金属粒子の体積率が高いほどガラスマトリックスの焼結を阻害しているためであると考えられる。

平成 29 年度までは、一軸加圧成形体を N₂ ガス雰囲気下で無加圧焼結した後、無加圧焼結体を一度取り出し、その後の熱間成形加工プロセスにおいて、金型内で再度加工温度まで昇温していた。そこで、最終年度は 2 度の昇温により酸化が進行すると考え、熱間成形加工プロセスの昇温時に金型内で無加圧焼結を行うこととした。

無加圧焼結は 100×100mm のホウケイ酸ガラス-30vol%NiCr の一軸加圧成形体を N₂ ガス雰囲気下の金型内に設置し、昇温した。図 12 に無加圧焼結前の一軸加圧成形体とその熱間成形加工材を示す。無加圧焼結体をそのまま熱間成形加工したために、各種分析等はないが、熱間成形加工材は金型内寸法通りに成形されており、一軸加圧成形体から無加圧焼結、熱間成形加工への一連の製造プロセスによる熱間成形加工材の作製は可能と考えている。熱間成形加工材は金型からの取り出し時に一部割れているが、熱間成形加工条件の最適化によって割れ等のない熱間成形加工材の作製は可能と考えている。

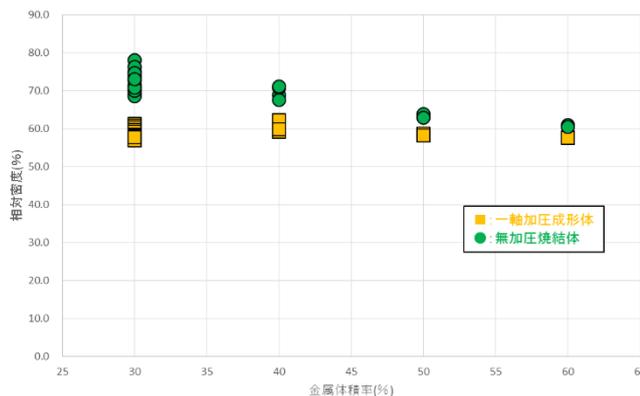


図 11 大型サイズの無加圧焼結体における NiCr 体積率と相対密度の関係



図 12 無加圧焼結前の一軸加圧成形体とその熱間成形加工材
(左：一軸加圧成形体 右：熱間成形加工材)

【1-3】メタセラ材料の過冷却液体域における熱間成形加工プロセス技術の開発

これまで、過冷却液体域における成形加工の研究のほとんどは金属ガラスにおいてである。一方、メタセラ材料のマトリックスであるガラスの過冷却液体域は金属ガラスより、大幅に広い温度範囲を有するが、メタセラ材料は薄円盤状金属粒子を体積率にして30%~60%も含んでいるため、その粘性流動的挙動については不明な点が多く、熱間成形加工プロセス技術に関して、技術的なハードルは高い。

本テーマではXRD(X線回折)及びTMAを用いて、過冷却液体域におけるメタセラ材料の粘性流動変形挙動を明らかにし、得られた分析データをフィードバックしながら熱間成形加工プロセス技術を確立する。また、大型モデル抵抗器作製に供する部材を提供するための熱間成形加工材を作製することとした。以下、それぞれについて得られた結果を報告する。

(1) メタセラ材料の物性評価

メタセラ材料の粘性流動変形挙動に及ぼす因子を明らかにするため、以下に示す各種条件下で試料を作製し、XRD及びTMAにより分析を行った。物性データから、メタセラ材料の粘性流動変形挙動は①NiCr粒子の形態、②NiCrの体積率、③アモルファス構造を有するガラス量が大きく影響しているとみられ、熱間成形加工性を向上させるには、この3点を改善させる必要がある。

(2) ガラス構造の変化に対するボールミル処理溶媒の影響

熱間成形加工性を向上させるには、上記3つの要素を変更する必要があるが、メタセラ材料の電気伝導及び機械強度を左右する重要な扁平化に係る①Ni-Cr合金粒子の形態、体積抵抗率等の製品としてのバリエーションに影響する②Ni-Cr合金粒子の体積率の2者を変更・限定することが難しいため、③アモルファス構造を有するガラス量について検討を行うこととした。

図13にB200のエタノール処理中のガラス構造の変化の模式図を示す。未処理のB200では、ナトリウムイオンやカルシウムイオンが他の元素と結合しているが、エタノール環境下でのボールミル処理によって、図に示す反応が起こり、Ni-Cr合金の存在により、反応が更に加速されるため、B200のナトリウムイオンやカルシウムイオンが欠損している可能性がある。

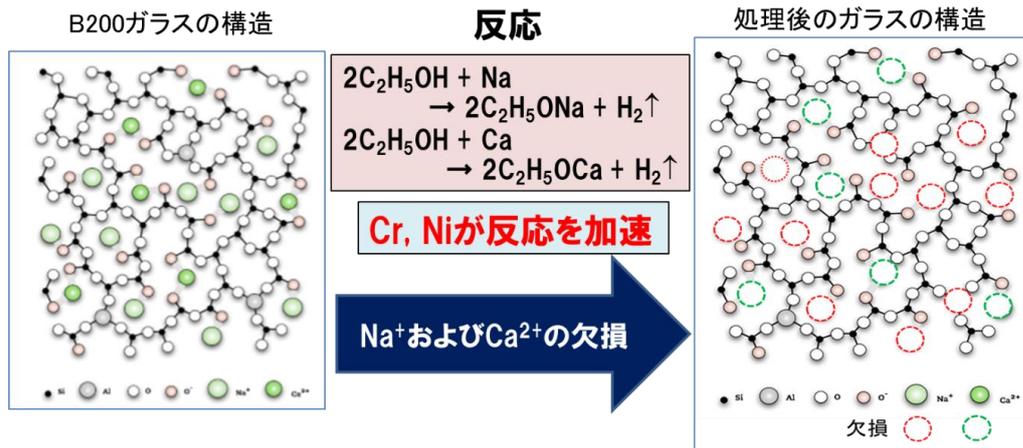


図 13 エタノール処理中の B200 ガラス構造の変化の模式

(3) メタセラ材料のマトリックスであるガラス材質の変更

Ni-Cr合金粒子の扁平化が良好なエタノール処理で、アモルファス構造が変化しないガラス材の選定を行った。その結果、マトリックスであるガラス(B200)の代替材料として、理化学用ガラス器具として広く使われており、耐熱ガラス、パイレックスとして知られているホウケイ酸ガラスを選定した。

図14にはB200/エタノール処理材、ホウケイ酸ガラス/エタノール処理材のTMA曲線の測定結果を、図15にはホウケイ酸ガラス-30vol%NiCrの断面組織写真を示す。ホウケイ酸ガラスをマトリックスとするメタセラ材料は、約550℃付近にガラス転移点が存在し、かつ、広い温度範囲にわたり明確な過冷却液低域を示し、B200/エタノール処理材と明らかに異なることが分かった。また、Ni-Cr合金粒子の扁平化はB200/エタノール処理材と同程度であり、ホウケイ酸ガラスは過冷却液体域における熱間成形加工に適したガラス材質であることがわかった。

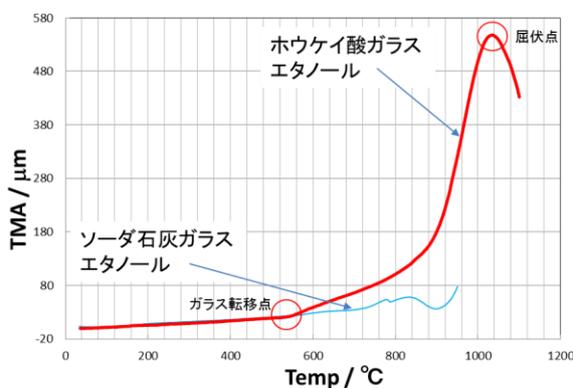


図 14 各種製造条件によるガラス転移点・屈伏点の測定結果(RT~1100℃)

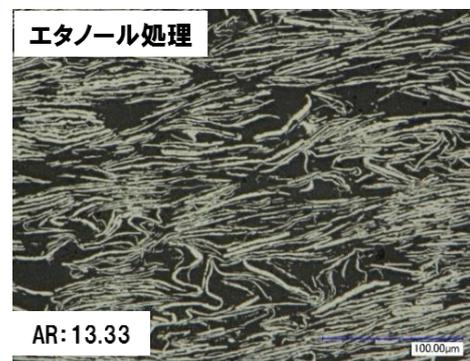


図 15 ホウケイ酸ガラス-30vol%NiCrの断面組織写真(倍率：1000倍)

各温度における粘性流動変形挙動の比較を分かりやすくするため、各温度における粘性流動変形開始点のTMAの値を同一とし、その後のTMA-時間曲線の比較により、粘性流動変形挙動の違いを明らかにした。TMAの顕著な変化は700℃～900℃の範囲で見受けられ、500℃及び600℃ではほとんどTMAが変化していないことが分かった。

図16にホウケイ酸ガラス-30vol%NiCrの温度上昇時におけるTMAの変化を示す。ホウケイ酸ガラスをマトリックスとするメタセラ材料のガラス転移点は約550℃で、過冷却液体域はガラス転移点から屈伏点の1030℃まで存在する。その過冷却液体域の中でも **熱間成形加工に適正な領域が700℃～900℃**であることが分かった。

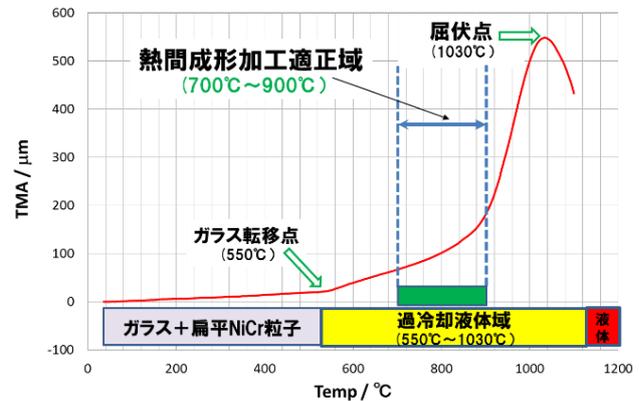


図 16 ホウケイ酸ガラス-30vol%NiCr の温度上昇時における TMA の変化

(5) 過冷却液体域における熱間成形加工条件の検討

1) 熱間成形加工製造条件

ホウケイ酸ガラス-30vol%NiCrの70×70×10mmのSPS材を120×120mmのステンレス製金型内にセットし、その金型を電気炉内に置き、所定の温度（メタセラ材料が軟化する温度）まで、N₂ガス雰囲気下で加熱した。その後、500℃に加熱してある熱間プレス機に搬送し、成形加工した。図17に熱間成形加工プロセスの模式図を示す。

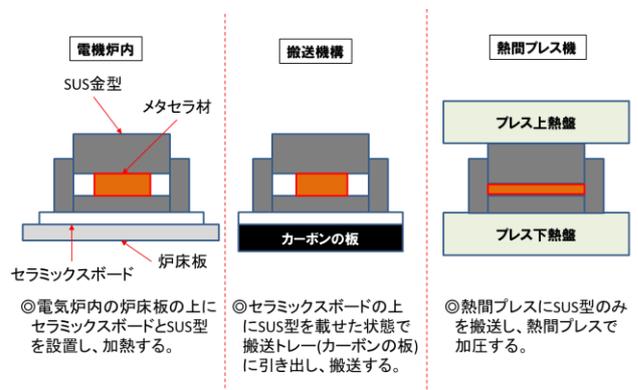


図 17 熱間成形加工プロセスの模式図

図 18 に熱間成形加工材の外観写真を示す。それぞれ同じ寸法のSPS材(70×70×10mm)を熱間成形加工したものである。B200/エタノール処理材と比較して、ホウケイ酸ガラス/エタノール処理材が120×120mmの金型内寸

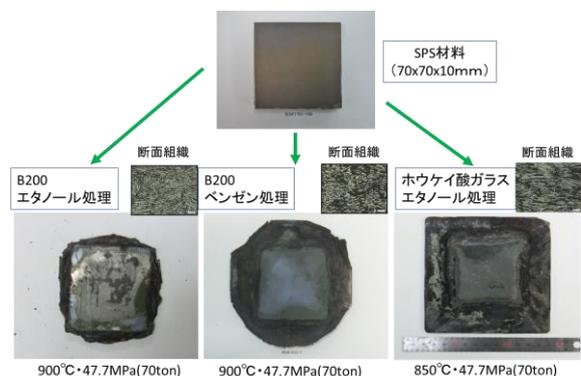


図 18 熱間成形加工材の外観写真

法通り成形されていることが分かる。また、ホウケイ酸ガラス/エタノール処理材の熱間成形加工後の断面組織を見ても、比較的均一に扁平金属粒子が分散している。

2) 熱間成形加工材の加工率

図 19 に熱間成形加工におけるホウケイ酸ガラス及び B200 の各処理方法による加工率の比較結果を示す。ホウケイ酸ガラス/エタノール処理材では、技術目標とする加工率 30%以上を達成した。

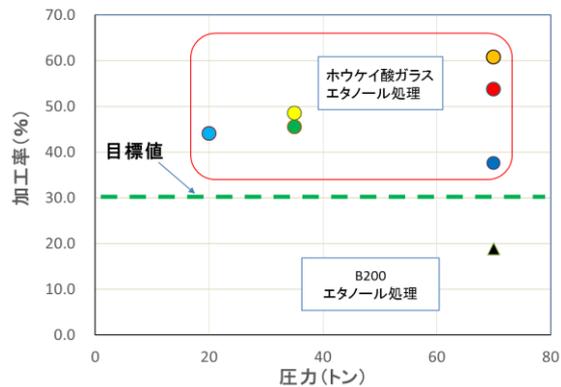


図 19 熱間成形加工材の各処理方法による加工率の比較

3) 熱間成形加工材の金属体積率

表 1 にメタセラ材料の製造方法と金属体積率を示す。表から明らかなように、ホウケイ酸ガラス-30vol%NiCr の熱間成形加工後の体積率は製造条件に依存し変化している。負荷応力 47.7MPa (70ton) の場合、加熱温度 800℃および 850℃において、平均体積率はそれぞれ 33.2%および 36.6%であり、SPS 材の体積率 35.1%の前後の値となっている。また、負荷応力 23.8MPa (35ton) の場合、加熱温度 850℃で、平均体積率 35.1%となり、SPS 材の体積率と一致している。今後は、熱間成形加工条件の適正化により、さらにバラツキを改善していく予定である。

表 1 メタセラ材料の製造方法と金属体積率

製造法		SPS		熱間成形加工					
組成		B200-30vol%NiCr	ホウケイ酸ガラス-30vol%NiCr *	ホウケイ酸ガラス-30vol%NiCr					
製造条件	負荷応力(MPa)	38	38	47.7				23.8	
	加熱温度(℃)	700℃	700℃	800℃		850℃		850℃	
秤量体積率(%)		30	30	30	30	30	30	30	30
測定箇所		-	-	端	中央	端	中央	端	中央
画像解析から測定した体積率(%)		32.4	35.1	33.5	32.9	35.0	38.1	35.9	34.2
平均値		32.4	35.1	33.2		36.6		35.1	

* 小型ボールミル処理

** 他はすべて大型ボールミル処理

4) 熱間成形加工材の密度

表 2 に熱間成形加工材の密度を示す。相対密度（密度/理論密度）は 100%を超えており、その原因としては①ホウケイ酸ガラスの密度（メーカー測定値 2.504g/cm³）の過小評価、②粘性流動変形し易いホウケイ酸ガラスの一部が金型の隙間から“バリ”として生成され、熱間成形加工材における実質的な体積率の増加等が考えられる。現在、ホウケイ酸ガラスの密度は分析会社に依頼中で、生成したバリの断面組織を観察中である。

表 2 熱間成形加工材の密度

組成	熱間成形加工条件	No.	密度	理論密度	相対密度
ホウケイ酸ガラス-30vol%NiCr	加熱温度850℃ 加圧力: 35ton	1	4.34	4.28	<u>101.3</u>
		2	4.35	4.28	<u>101.6</u>
		3	4.36	4.28	<u>101.7</u>
		4	4.34	4.28	<u>101.3</u>
		5	4.33	4.28	<u>101.1</u>
		6	4.35	4.28	<u>101.6</u>
		7	4.29	4.28	<u>100.2</u>
		8	4.33	4.28	<u>101.1</u>
		9	4.33	4.28	<u>101.0</u>
		10	4.33	4.28	<u>101.1</u>
		11	4.34	4.28	<u>101.2</u>

5) A5 サイズの熱間成形加工

ホウケイ酸ガラス-30vol%NiCr の 120×100×6mm の SPS 材を 2 枚重ねて 210×148mm のステンレス製金型内にセットし、その金型を電気炉内に置き、N₂ ガス雰囲気化で所定の温度（メタセラ材料が軟化する温度）まで、加熱した。その後、加熱してある熱間プレス機に搬送し、成形加工した。図 20 に A5 サイズ(210×148mm)の熱間成形加工材の外観写真を示す。SPS 材は四隅まで変形していなかったが、概ね金型内寸法通り成形されていた。



図 20 A5 サイズの熱間成形加工材の外観写真

SPS 材が金型の四隅まで伸展しなかった原因としては、加熱温度が幾分低かったためと考えており、今後、最適な熱間成形加工条件(加熱温度、金型形状)の確立が必要である。

【2-1】体積抵抗率特性の評価

メタセラ材料は抵抗体としての製品適用を想定しており、抵抗体における体積抵抗率つまり電流の流れやすさは最も重要なパラメータである。そのため、4端子法による抵抗測定装置を用いてメタセラ材料の電気的特性を測定する。また、新しい材料製造プロセス技術は複数の工程を経て製造される。その中でも、熱間成形加工プロセスは最終製品の性能や仕上がりを大きく左右する重要な工程であり、目標としている特性が発現しているか評価する必要がある。

本テーマではサブテーマ【1-3】で試作した熱間成形加工材の抵抗値測定を行い、体積抵抗率を算出した。熱間成形加工材は端、中央の2箇所から20×10mmのサンプル(図21参照)を切り出し、抵抗値を測定した。図22に金属体積率と体積抵抗率を示す。なお、比較のため、B200/エタノール処理材のSPS(放電プラズマ焼結)焼結体における金属体積率と体積抵抗率の関係を太い点線で示してある。



図 21 電気抵抗測定用試験片

ホウケイ酸ガラス/エタノール処理材の熱間成形加工材の体積抵抗率はSPS材のデータに近い値を示したが、体積抵抗率のバラツキ $\pm 30\%$ 以内であり、目標値 $\pm 20\%$ 以内は達成できなかった。しかし、体積抵抗率のバラツキは熱間成形加工条件の適正化により改善は可能と考えている。

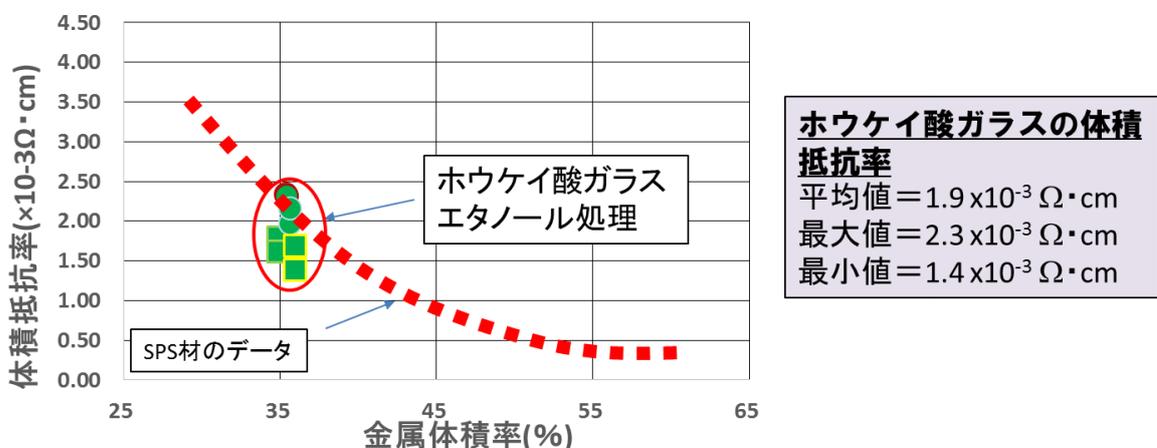


図22 金属体積率と体積抵抗率の関係

【2-2】 機械的性質の評価

メタセラ材料は抵抗体としてインフラ設備等の抵抗器への実装を想定しており、機器設計の際や材料として振動や衝撃に対する信頼性を確保するためには、機械的性質を明らかにする必要がある。熱間成形加工後のメタセラ材料の機械的性質(曲げ強度、破壊靱性値)を測定し、材料製造技術の評価の指標とする。

本テーマではサブテーマ【1-3】で作製した熱間成形加工材の機械強度の確認及び破断面のSEM観察を行った。

熱間成形加工材の曲げ強度及び破壊靱性測定はそれぞれの規格(曲げ試験 JIS R 1601, 破壊靱性測定:SEVNB 法)に準じた試験片を用いて評価を進める予定であったが、目標とする厚みの熱間成形加工材が得られなかったため(金型の間隙から過冷却液体域にあるメタセラ材が“バリ”となり溶出したため、所定の厚さを確保できなかった)、厚みに関しては現状採取可能なサイズの試験片を切り出し、試験を実施することとした。但し、試験片の幅や試験方法は、曲げ試験は JIS R 1601、破壊靱性試験片は SEVNB 法に準拠した方法で実施している。

曲げ強度に関しては、図 23 が示すように、熱間成形加工材においても、金属体積率 30%では目標の 150MPa 以上の曲げ強度が得られている。この値は、B200/エタノール処理材の SPS 材の曲げ強度と比較しても、高い値となっている。破壊靱性値に関しては、図 24 が示すように、熱間成形加工材と SPS 材がほぼ一致し、目標とする $3.0\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上を達成している。

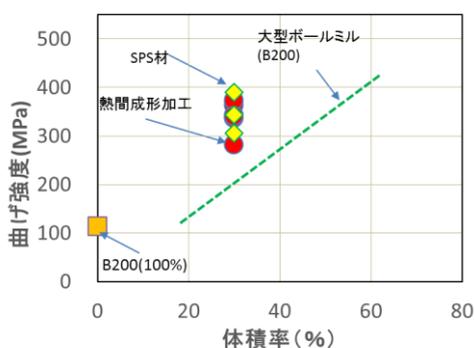


図 23 金属体積率と曲げ強度の関係

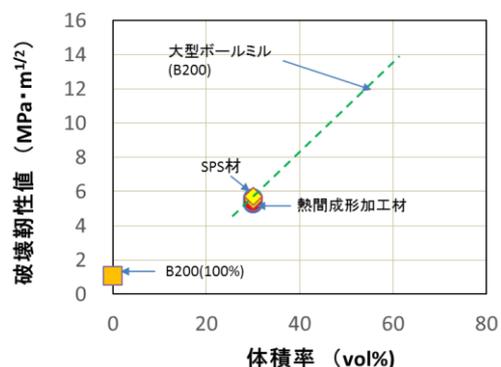


図24 金属体積率と破壊靱性値の関係

熱間成形加工材から採取した破壊靱性試験片の破面 SEM 像を図 25 に示す。破面には扁平 Ni-Cr 合金粒子が“くびれ”を示しながら延性破壊している様子が観察される。この現象は全ての扁平 Ni-Cr 合金粒子に見られ、メタセラ材料の破壊抵抗の大きさが推測できる。

亀裂伝播過程を考察し、図 31 にその模式図を示す。すなわち、亀裂が進展し、扁平 Ni-Cr 合金粒子にぶつかると、そこで扁平 Ni-Cr 合金粒子が大きな塑性変形を示しながら延性破壊する。そのため、そこでは大きな塑性エネルギーが費やされ、亀裂伝播の大きな障害となる。破壊靱性値は表面エネルギー γ_s と塑性エネルギー γ_p に大きく影響されるが（破壊靱性値 $K_{Ic} = \sqrt{(\gamma_p + \gamma_s) / (1 - \nu^2)}$ 、ここで、 ν ：ポアソン比）、一般には $\gamma_p \geq 1000\gamma_s$ であり、塑性変形能の大きい金属材料の破壊靱性値が塑性変形能のほとんどないセラミックスやガラスの破壊靱性値より格段に大きいことから理解できる。以上のように塑性変形能の大きい扁平金属粒子の分散が破壊靱性値に向上に大きく寄与している。

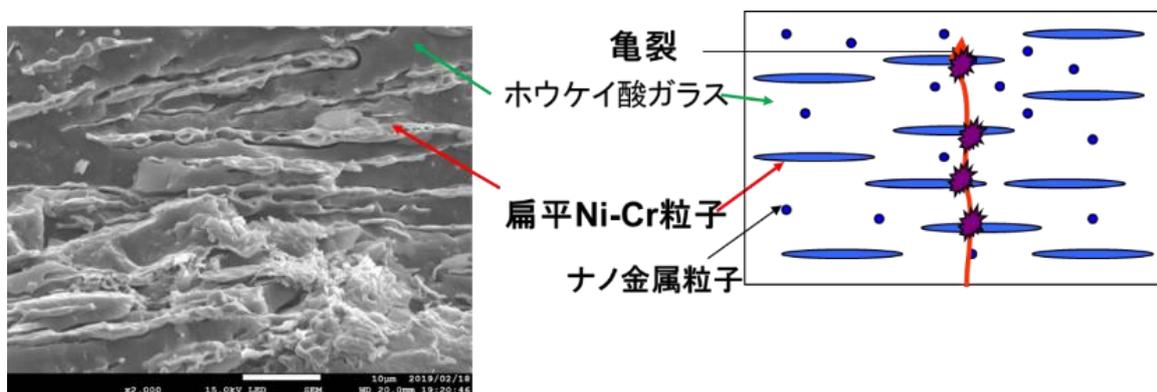


図 25 破壊靱性試験片の破面の SEM 写真及び亀裂伝播の模式図

【3-1】メタセラ材料の伝導機構の解明

メタセラ材料の伝導機構解明を目的として、アスペクト比 (AR) が 1 (未扁平) および 18 (扁平) の Ni-Cr 合金粒子が分散した B200-20~70vol%NiCr の体積抵抗率を測定し、Scarbrick の理論 (Scarbrick RM, J. Phys. D , **6** (1973) 2088.) に基づいて解析した。

Scarbrick 理論は、絶縁体中に導体粒子が均一に分散した複合材料の体積抵抗率 r_c を導体粒子の接触する確率によって表現したものであり、(1)式で記述される。

$$r_c = \frac{r_m}{P_1 \times P_2 \times P_3} = \frac{r_m}{V_m \times V_m^{\frac{2}{3}} \times C^2} \quad (1)$$

ここで、 r_m は導電体の体積抵抗率、 V_m は導電体の体積分率である。分母の P_1 , P_2 , P_3 の物理的意味は次に示すとおりである。分母第一項 P_1 は複合材料中でランダムに選択された点が導体である確率、分母第二項 P_2 は導電性粒子が連続的な鎖を形成する確率である。分母第三項 C^2 は測定因子と呼ばれ、3 次元的にランダムに広がった導電鎖のうち、測定方向に伸びた鎖の割合を表す。導出は省略するが、 $3C^2 - 2C^3 = V_m$ ($0 \leq C \leq 1$) で与えられ、これも V_m の関数である。従って、複合材料の体積抵抗率は、導電体の体積抵抗率が既知であれば、体積分率のみに依存した関数として表現される。

本研究では導電粒子の形状について Kusy の報告 (Kusy A, Thin Solid Films, **43** (1977)) に基づき、Scarbrick の式に補正項 $\phi(k, m)$ を加えた(2)式に基づいて、複合材料の体積抵抗率を解析した。

$$r_c = \frac{r_m}{V_m \times V_m^{\phi(k,m)} \times V_m^{\frac{2}{3}} \times C^2} \quad (2)$$

ここで、 $\phi(k, m) = 3 \frac{(km)^{\frac{2}{3}}}{1+k^2+m^2}$ である。Kusy によれば、 $k=m=1$ のとき導体粒子は立方体であり、パラメータ k, m により任意の直方体を表現できる。本研究では $k=1, m \leq 1$ として、導体粒子を正方形薄板として解析を行った。このときアスペクト比は $AR = \frac{1}{m}$ と表される。さらに、測定因子 C^2 は、導体粒子が扁平の場合、扁平粒子の短軸方向へのつながりは無視し、

導電鎖が2次元的にランダムにつながったものとした。このとき C^2 は $2C^2 - C^3 = V_m (0 \leq C \leq 1)$ を満たす。

以上より、本研究で解析に用いた式は以下のようにまとめることができる。

$$\rho_c(V_m, AR) = \frac{\rho_m}{V_m \times V_m^{\varphi(AR)} V_m^{\frac{2}{3}} \times C^2} \quad (3)$$

なお、形状因子はアスペクト比の関数として $\varphi(AR) = 3 \frac{\left(\frac{1}{AR}\right)^{\frac{2}{3}}}{2 + \left(\frac{1}{AR}\right)^{\frac{2}{3}}}$ である。また、測定因子は分散した Ni-Cr が未扁平粒子のとき $3C^2 - 2C^3 = V_m$ 、扁平粒子のとき $2C^2 - C^3 = V_m$ とした。

図 26 に $AR=1$ および $AR=18$ の Ni-Cr 粒子が分散した B200-20~70vol%NiCr の 300K における体積抵抗率の Ni-Cr 濃度依存性を示す。図中プロット点は実験値であり、実線が理論値である。なお、理論値は下記に示す 3 つの計算結果を示す。

- ① (3)式の値
- ② $P_2=1$ 、すなわち導電鎖の形成確率を 100%とした値
- ③ $P_2 = P_3=1$ 、すなわち全 Ni-Cr 合金粒子が伝導に寄与する場合の値。これは理論的に予測される体積抵抗率の下限値である。

図より実験値は全て③より大きな値を示しており、実験値との差は低 Ni-Cr 濃度側で顕著となる。これは、伝導に寄与していない粒子が存在すること、この粒子の割合は Ni-Cr 濃度が低い場合、特に大きくなることに対応している。そして、 $AR=1$ 、 $AR=18$ 両方において、実験値は Ni-Cr 濃度が 40vol%以下では①と、50vol%以上では②とよく一致していることが確認できる。

以上の解析結果より、メタセラ材料の伝導機構について次のことが結論される。メタセラ材料の電気伝導は、Ni-Cr 合金粒子同士の接触による導電鎖の形成に由来すると考えられる。そして粒子形状と Ni-Cr 濃度によって、導電鎖の形成確率および導電に寄与する粒子の割合

が変化し体積抵抗率に大きく影響する。40vol%以下の低濃度 Ni-Cr 領域においては Ni-Cr 合金粒子の扁平化は、導電鎖の形成確率および導電に寄与する粒子の割合をともに高め、体積抵抗率は Ni-Cr 合金粒子のアスペクト比が大きくなると劇的に減少する。一方、50vol%以上の高濃度 Ni-Cr 領域においては、粒子形状によらず導電鎖形成確率がほぼ 1 と見なせる。すなわち、この領域では導電鎖形成確率は Ni-Cr 合金粒子のアスペクト比に依存せず、結果、体積抵抗率は Ni-Cr 合金粒子のアスペクト比に大きく依存しない。

以上、メタセラ材料における Ni-Cr 合金粒子の扁平化は、抵抗体としての実用的な使用が見込まれる 40vol%以下の低濃度 Ni-Cr 領域において、体積抵抗率の精密制御に重要な役割を果たすことが確認された。

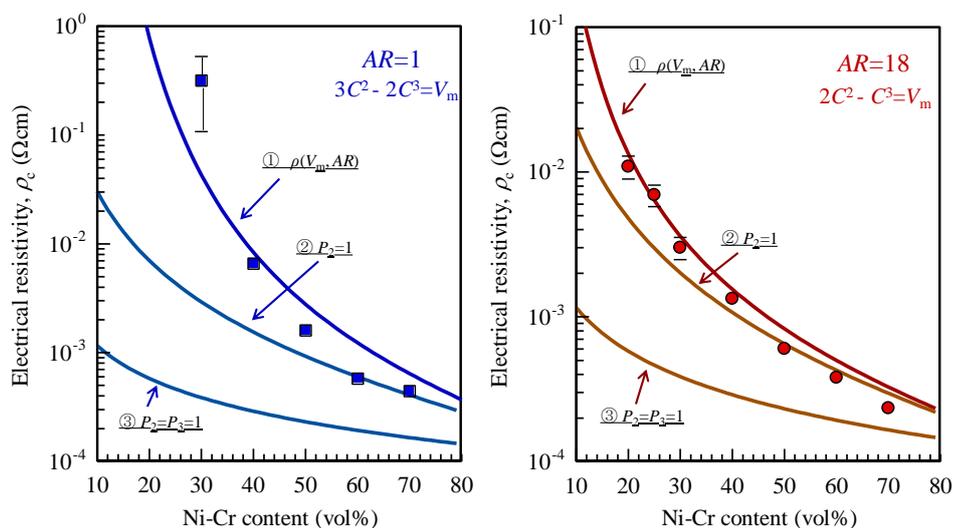


図 26 $AR=1$ および $AR=18$ の Ni-Cr 合金粒子が分散した B200-20~70vol%Ni-Cr の 300K における体積抵抗率の Ni-Cr 濃度依存性

【4-1】大型モデル器の設計・製作

川下製造業者からの要求が強いメタセラ材料の大型抵抗器は社会インフラ用設備に組み込まれることから、特性確認のみによる製品化はできない。そのため、自社の信頼性確保並びに川下製造業者に性能を評価して頂く際に、大型モデル器による評価が必要となる。

本研究ではモデル抵抗器として、1/4 スケールのフィルター抵抗器(電力用)及び 1/1 スケールの新幹線用接地抵抗器(鉄道用)の 2 種類のモデル抵抗器を設計及び試作を行うために、アドバイザー兼川下事業者である近鉄車両エンジニアリング株式会社等にアドバイスや要求事項を頂き、性能評価に向けたモデル抵抗器の製作を行った。

(1) 鉄道用モデル抵抗器の設計・製作

鉄道用モデル抵抗器は車両用融雪装置のモデル機を製作予定であったが、川下事業者からの要望により、新幹線用接地抵抗器にターゲットを変更した。メタセラ抵抗体の諸特性を元に抵抗体の組成及び形状と抵抗器の構造及び仕様を図 27 の通りに決定した。従来の抵抗体を用いた抵抗器と比較して、容積は 55%減、質量は 73%減で設計した。

抵抗体に関しては、サブテーマ【1-3】で製造した熱間成形加工材を 120×13×t3mm となるように加工した。また、端子部には電流密度の均一化を目的としてナノめっき処理を施した。

ナノめっき処理を行った抵抗体は絶縁材料、構造材料と組み合わせてモデル抵抗器の組立を完了した(図-27)。鉄道用モデル抵抗器は設計どおりの容積及び質量であることを確認した。

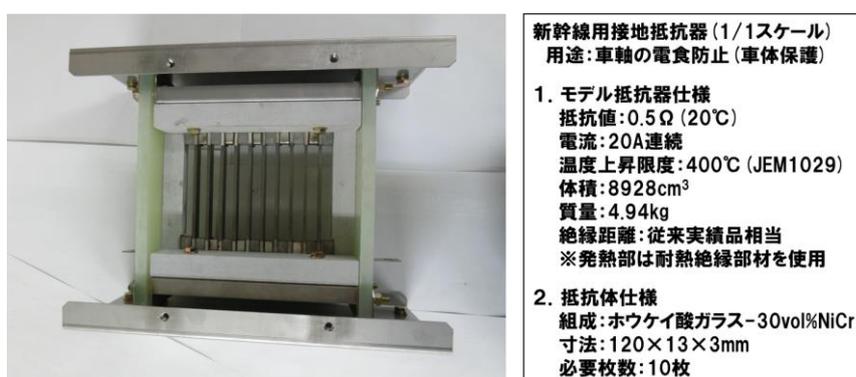


図 27 鉄道用モデル抵抗器の外観及び仕様

(2) 電力用モデル抵抗器の設計・製作

電力用モデル抵抗器はメタセラ抵抗体の諸特性を元に抵抗体の組成及び形状と抵抗器の構造及び仕様を図 28 の通りに決定した。従来の抵抗体を用いた抵抗器と比較して、**容積は 47%減、質量は 67%減で設計した。**

抵抗体に関しては、鉄道用と同様にサブテーマ【1-3】で製造した熱間成形加工材を $120 \times 23 \times t3\text{mm}$ となるように加工した。また、端子部には電流密度の均一化を目的としてナノめっき処理を施した。

抵抗器の製作に関しては、本事業中において、金型の磨耗等から抵抗体として使用可能な熱間成形加工材の製造数が少ないため、設計時の箱数 6 箱から 2 箱とし、評価を行うこととした。ナノめっき処理を行った抵抗体は絶縁材料、構造材料と組み合わせてモデル抵抗器の組立を完了した(図-28)。なお、今後熱間成形加工材の枚数を増やし、所定の数量の 6 箱を製作し、性能評価を実施する予定である。



フィルター抵抗器 (1/4スケール) 用途: 歪波形の整形 (電力品質の向上)
1. モデル抵抗器仕様 抵抗値: 1.66Ω (20°C) 電流: 37A連続 温度上昇限度: 350K (実績品相当) 体積: 85064cm^3 (抵抗器本体部分) 質量: 70kg (総重量) 絶縁距離: 従来実績品相当 ※発熱部は耐熱絶縁部材を使用
2. 抵抗体仕様 組成: ホウケイ酸ガラス-30vol%NiCr 寸法: $120 \times 23 \times 3\text{mm}$ 必要枚数: 60枚

図 28 電力用モデル抵抗器の外観及び仕様

【4-2】 大型モデル器の性能評価

本研究ではモデル抵抗器として、1/4 スケールのフィルター抵抗器(電力用)及び 1/1 スケールの新幹線用接地抵抗器(鉄道用)の 2 種類のモデル抵抗器を試作し、性能評価を行った。鉄道用モデル抵抗器に関しては、抵抗値測定、温度上昇試験を実施した。また、電力用モデル抵抗器に関しても、抵抗値測定、温度上昇試験を実施した。

1. 鉄道用モデル抵抗器の性能評価

(1) 温度上昇試験

試験条件は鉄道用規格及び社内規格を基に、下記に設定した。

◎抵抗値：0.5Ω

◎電流：20A(連続) (図 29)

◎温度上昇限度：400K(JEM1029)

◎飽和判定：温度上昇値変化が 1℃/hr とする

◎温度測定位置：抵抗体(3 カ所)、空気温度(2 カ所)

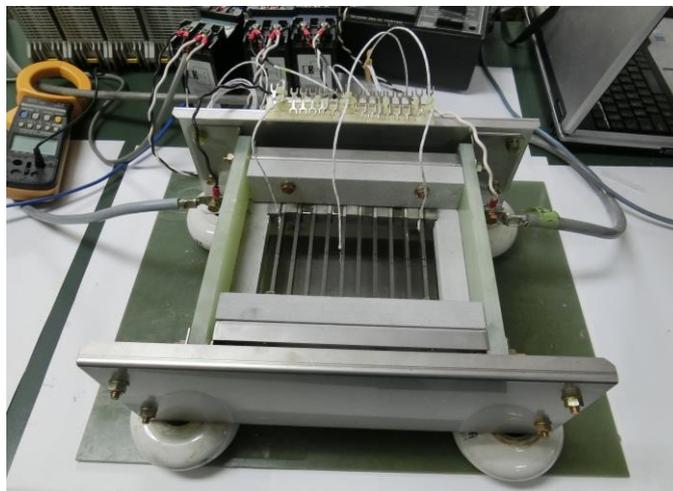


図 29 鉄道用モデル抵抗器温度上昇試験風景

温度上昇試験の結果、図 30 の示す通り、中心部である温度②(抵抗体 5 本目)の測定位置が最も高く、最大温度上昇値は約 230(K)であり、要求仕様の温度上昇限度 400(K)以内であることを確認できた。また、最大温度上昇値は抵抗体温度－空気温度(抵抗器下)により、算出している。

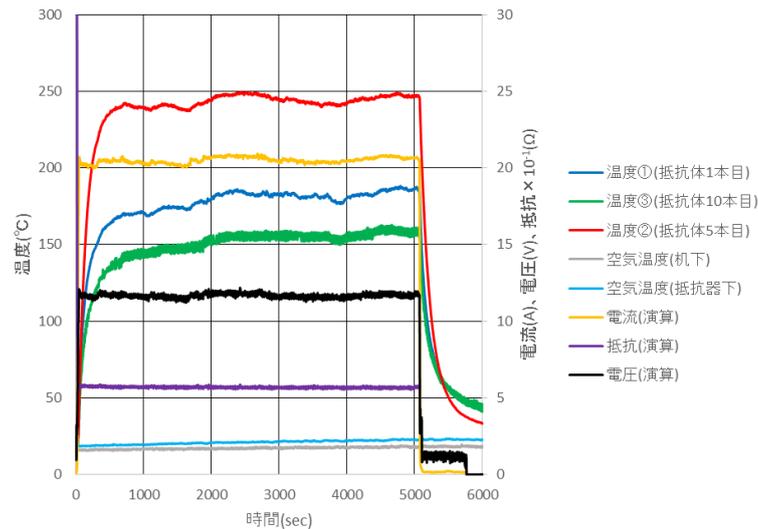


図 30 温度上昇試験結果

抵抗体 1 枚当たりの抵抗値の実測値を用いて算出した想定温度上昇値(計算値)は 239.9(K)と、実測値の 231.3(K)に近い値であり、メタセラ材料の加熱特性は想定通りであることが分かった。

(2) 振動試験

SPS 材を用いたモデル抵抗器では、鉄道用車両抵抗器の規格を満足したものが出来ており、熱間成形加工材はサブテーマ【2-2】で示したとおり、SPS 材と同程度の機械強度を有していることから、振動試験は問題ないと判断したため、実施していない。

(3) 抵抗体の外観及び抵抗値変化

モデル抵抗器の組み立て前と試験前後に抵抗体の抵抗値測定を行い、抵抗値の変化量を確認した。表 3 に抵抗値変化を示す。設計値に対して、実測値合計は約 11%低い値であった。抵抗器の組立が完了後、温度試験前に抵抗値を測定したところ、実測値合計に対して約 28%の抵抗値変化が見られた。これは、接触抵抗を緩和するため、抵抗体と銅バーの間にカーボンシートを挟んでいるが、完全には抑えられていないと考えられる。温度試験前後では抵抗値の変化はほとんど見られなかった。

表 3 抵抗値の変化

項目	抵抗値 (Ω)	変化量 (%)	備考
設計値	0.500	-	
実測値合計	0.447	-10.6%	抵抗体10本の抵抗値合計 * 平均0.447 Ω / 枚,抵抗値測定距離9mm
温度試験前	0.572	28.0%	
温度試験後	0.558	-2.4%	

2. 電力用モデル抵抗器の性能評価

(1) 温度上昇試験

試験条件は電力規格及び社内規格を基に、下記に設定した。

金型の磨耗等から抵抗体として使用可能な熱間成形加工材の製造数が少ないため、設計時の箱数 6 箱から 2 箱とした。試験はユニット単位で実施することとした。

◎抵抗値：0.28 Ω (1 箱)

◎電流：37A(連続) (図 31)

◎温度上昇限度：350K(実績品相等)

◎飽和判定：温度上昇値変化が 1 $^{\circ}$ C/hr とする

◎温度測定位置：抵抗体(3 カ所)、空気温度(2 カ所)

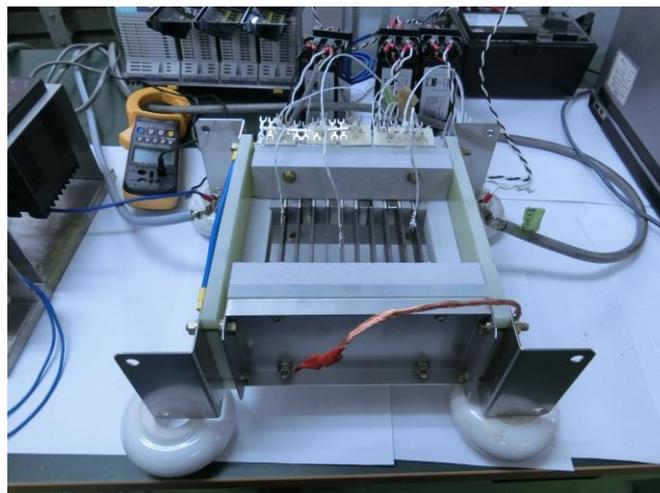


図 31 電力用モデル抵抗器温度上昇試験風景

温度上昇試験の結果、図 32 の示す通り、中心部である温度②(抵抗体 5 本目)の測定位置が最も高く、最大温度上昇値は約 288(K)であり、要求仕様の温度上昇限度 350(K)以内であることを確認できた。

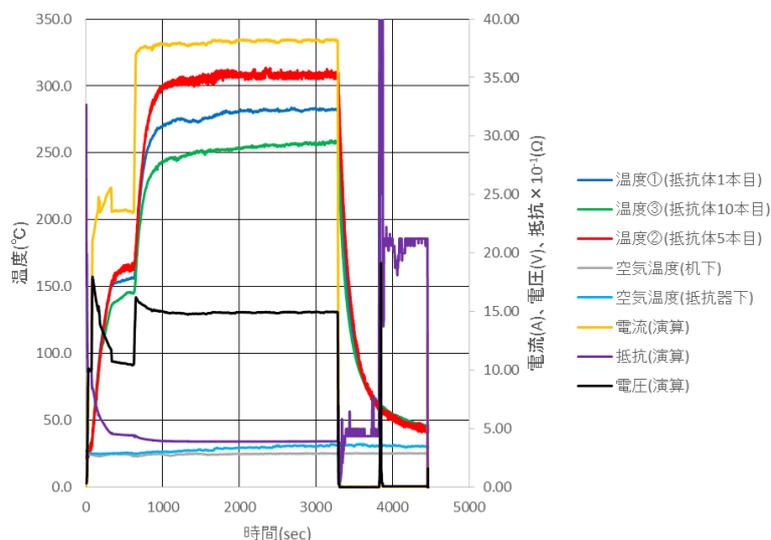


図 32 温度上昇試験結果

今回のモデル抵抗器の温度上昇値の実測値は抵抗値の実測値を基に再計算した再計算値約 376(K)と比較して約 88(K)低い値である。これは今回設計したモデル抵抗器の構造において抵抗体間の距離を十分に確保していたため、熱がこもりにくく、冷却しやすい環境であったことが原因の一つと考えられる。

(2) 絶縁性能

電力用モデル抵抗器は絶縁距離が実際のフィルター抵抗器と同レベルの距離が確保できていることから、絶縁性能は問題ないと判断したため、評価試験は実施していない。

(3) 抵抗体の外観及び抵抗値変化

モデル抵抗器の組み立て前と試験前後に抵抗体の抵抗値測定を行い、抵抗値の変化量を確認した。表 4 に抵抗値変化を示す。設計値に対して、実測値合計は約 88%高

い値であった。熱間成形加工材の体積抵抗率はバラツキが±30%の範囲と大きく、安定した値が得られていないことが原因である。

抵抗器の組立が完了後、温度試験前に抵抗値を測定したところ、実測値合計に対して約129%の抵抗値変化が見られた。これは、接触抵抗を緩和するため、抵抗体と銅バーの間にカーボンシートを挟んでいるが、完全には抑えられていないためと考えられる。

温度試験後、抵抗体が破損したため、抵抗値の測定は不可であった。抵抗体の破損原因としては、今回使用した抵抗体は熱間成形加工材から採取したもので、その体積抵抗率のバラツキは±30%もあり、技術目標の±20%を満足していない。その理由として扁平 Ni-Cr 合金粒子の不均一分散等が考えられ、それが原因でヒートスポットが生成され、抵抗体が破損したものと推測される。今後は、熱間成形加工条件の最適化により、体積抵抗率のバラツキの技術目標±20%以内達成に努める。

表 4 抵抗値の変化

項目	抵抗値 (Ω)	変化量 (%)	備考
設計値	0.277	-	
実測値合計	0.499	80.5%	抵抗体10本の抵抗値合計 * 平均0.050Ω /枚,抵抗値測定距離9mm
温度試験前	1.143	128.8%	
温度試験後	測定不可	-	抵抗体の破損を確認

最終章 全体総括

【研究開発成果】

本研究では、ガラスの過冷却液体域におけるレオロジー特性を利用した新しい熱間成形加工技術の開発を目標とし、上述の通り、技術的目標値をほぼ達成することができた。熱間成形加工プロセスによって大型部材製造の見込みが立ったことで、これまでに実現できなかった大型抵抗器への適用拡大やジュール熱を利用した軽量で面状均一精密加熱が必要な大型ヒーターとして鉄道車両用融雪装置等への適用が期待される。

さらに、これまで明らかになっていなかった絶縁体中に薄円盤状金属粒子が分散したメタセラ材料の伝導機構について、モデルの構築及び計算式の確立によって、金属粒子の接触による導電鎖の形成に由来することが分かった。また、金属粒子の扁平化が低金属濃度領域において、体積抵抗率の精密制御に重要な役割を果たすことが確認され、今後は複合材料の材料設計技術の高度化が大いに期待できる。

【研究開発後の課題】

本事業の主要課題である熱間成形加工プロセス技術の確立について、目標とする A5 サイズ (210×148mm) の熱間成形加工材の作製はほぼ成功したが、SPS 材を使用したものである。これまでの実験から課題が見えてきており、今後は一軸加圧成形体から無加圧焼結、熱間成形加工への一連の製造プロセスによって、材料特性の安定した熱間成形加工材を多数供給できるように、熱間成形加工条件の適正化等の課題に対して継続して開発を進める。

大型モデル器の製作及び性能評価について、電力用モデル抵抗器では抵抗体の体積抵抗率のバラツキが大きいに、金型の磨耗等が原因で抵抗体として使用可能な熱間成形加工材の製造数が少なかったため、計画通りのスケールで大型モデル器の性能評価が実施できていない。今後は体積抵抗率のバラツキが基準内の熱間成形加工材を作製し、計画通りの 1/4 スケールで電力用モデル抵抗器の各種性能評価を行う。

【事業化展開】

事業終了後は一部目標に到達していない課題もあるため、追加研究を行い、残る課題の解決に向けて研究開発を行う。研究開発終了後は、価格や小型化等の基本的な部分だけではなく、顧客にどのようなメリットが提示できるかを明確にし、他材料との差別化を図りながら展示会や技術発表会、営業活動等を通じて認知度向上を目指す。

電力用抵抗器として想定される市場は過去に納入実績のある東北電力を始めとする国内9電力会社の他、重電、総合電機メーカー等が挙げられる。当社グループの電力用抵抗器で最も販売台数の多い中性点接地抵抗器も、昨年度は約250台の納入実績がある。更に、近年は再生可能エネルギー向けのフィルター抵抗器も堅調に販売数を伸ばしている。本材料は従来にない画期的な製品であり、顧客計画開始から製品納入までは約3年間必要であり、本事業終了後5年目には昨年度の更新台数の約1/2を売上目標に設定し、事業終了後2年目以降から段階的に販売台数を増やす。

鉄道車両用抵抗器として想定される市場は国内のJR、都市交通局、私鉄、車両メーカー等が挙げられる。国内市場の新造車両の生産は引き続き堅調で、海外市場も2017年度の鉄道車両等の売上トップ14メーカー(中国中車、シーメンス等)の売上高を見ると、総額24兆円と見込まれており、その後5年間の伸びは年当たり平均2.8%で、2022年には約27兆円になる。その中でも鉄道車両用抵抗器の割合は約1%弱と見込まれており、少なくとも2000億円程度の市場が存在し、今後もインフラの整備が進むアジア・西欧・北米向け等の市場規模は増加する見通しがある。新抵抗材料は認知され、当該市場に投入されるまでの時間は通常約2年間であり、本事業終了後5年目には昨年度の売上高の約1/2を売上目標に設定し、事業終了後3年目以降から段階的に販売台数を増やす。

【補助事業の成果に係る知的財産権等について】

本事業で開発するレオロジー特性を利用した熱間成形加工プロセスについて、ガラスの過冷却液体域における熱間成形加工は従来にない手法であり、特許性がある。そのため、当該研究開発が終了後直ぐに、新たな材料製造プロセス技術として特許申請を行う予定である。