

第2章 工業材料の構造

目的 各種工業材料(engineering material)の基本的な構造を理解する。

2.1 原子の性質と電子軌道

- 2.1.1 原子と電子軌道
- 2.1.2 周期表
- 2.1.3 原子の結合
- 2.1.4 物質の分類

2.2 結合の種類

- 2.2.1 イオン結合
- 2.2.2 共有結合
- 2.2.3 金属結合

2.3 金属

- 2.3.1 単位格子
 - (1) 体心立方格子 (2) 面心立方格子 (3) 最密六方格子

2.3.2 微視的構造

- (1) 固溶体 (2) 析出物 (3) 第2相 (4) 結晶粒

2.4 セラミックス

- 2.4.1 イオン結合型セラミックス
- 2.4.2 共有結合型セラミックス
- 2.4.3 ガラス
- 2.4.4 微細構造

2.5 ポリマー

- 2.5.1 熱可塑性樹脂(線状ポリマー)
- 2.5.2 熱硬化性樹脂
- 2.5.3 エラストマー(ゴム)

2.6 複合材料

- 2.6.1 複合材料の優位性
- 2.6.2 強化形態と構成材料
- 2.6.3 長繊維強化の問題点と積層

2.7 密度の比較

2.1 原子の性質と電子軌道

2.1.1 原子(atom)と電子軌道

原子の成り立ち

- ・原子 原子核(nucleus)+電子(electron)
- ・原子核 陽子(proton)+中性子(neutron)
- ・陽子数=電子数→原子番号(atomic number)

殻(shell)と軌道(orbital)

- ・内側から, K殻(1s軌道), L殻(2s, 2p軌道), M殻(3s, 3p, 3d軌道), N殻(4s, 4p, 4d, 4f軌道)...の順.
- ・各軌道に入ることができる電子数には限りがある.

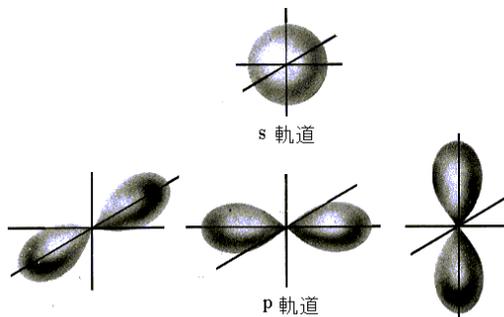


図2.1 孤立原子のL殻の電子軌道

電子の充足

- ・各軌道にはエネルギー準位(energy level)があり, 準位が低い軌道から電子が充足される.
- ・具体的にはK殻(最内殻) 1s, L殻2s・2p, M殻3s・3p, N殻4s, M殻3d, N殻4p...の順.
- ・最外殻が閉殻すると安定化する(不活性ガス).

表2.1 孤立原子の電子配置(H~Kr)

殻	K	L	M	殻	K	L	M	N
軌道	1s	2s 2p	3s 3p 3d	軌道	1s	2s 2p	3s 3p 3d	4s 4p 4d 4f
最大電子数	2	2 6	2 6 10	最大電子数	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14
1 H	1			19 K	2	2 6	2 6	1
2 He	2			20 Ca	2	2 6	2 6	2
3 Li	2	1		21 Sc	2	2 6	2 6 1	2
4 Be	2	2		22 Ti	2	2 6	2 6 2	2
5 B	2	2 1		23 V	2	2 6	2 6 3	2
6 C	2	2 2		24 Cr	2	2 6	2 6 5	1
7 N	2	2 3		25 Mn	2	2 6	2 6 5	2
8 O	2	2 4		26 Fe	2	2 6	2 6 6	2
9 F	2	2 5		27 Co	2	2 6	2 6 7	2
10 Ne	2	2 6		28 Ni	2	2 6	2 6 8	2
11 Na	2	2 6	1	29 Cu	2	2 6	2 6 10	1
12 Mg	2	2 6	2	30 Zn	2	2 6	2 6 10	2
13 Al	2	2 6	2 1	31 Ga	2	2 6	2 6 10	2 1
14 Si	2	2 6	2 2	32 Ge	2	2 6	2 6 10	2 2
15 P	2	2 6	2 3	33 As	2	2 6	2 6 10	2 3
16 S	2	2 6	2 4	34 Se	2	2 6	2 6 10	2 4
17 Cl	2	2 6	2 5	35 Br	2	2 6	2 6 10	2 5
18 Ar	2	2 6	2 6	36 Kr	2	2 6	2 6 10	2 6

2.1.2 周期表(periodic table)

表2.2に示す外殻電子数に基づいて元素を整理する→周期表

表2.2 孤立原子の外殻電子(価電子, valence electron)配置

族	Ia	Ib	IIa	IIb	IIIa	IIIb	IVa	IVb
電子配置	s^1	$(d^{10})s^1$	s^2	$(d^{10})s^2$	d^1s^2	s^2p^1	d^2s^2	s^2p^2
電子数	1	1	2	2	3	3	4	4

族	Va	Vb	VIa	VIb	VIIa	VIIb	VIII	0
電子配置	d^3s^2	s^2p^3	d^4s^2	s^2p^4	d^5s^2	s^2p^5	$d^6s^2 \sim d^8s^2$	s^2p^6
	d^4s^1		d^5s^1		d^6s^1		$d^7s^1 \sim d^9s^1$	
電子数	5	5	6	6	7	7	8~10	0

族の特性(周期表の横軸)

Ia,IIa 外殻電子を離脱させて閉殻し, 陽イオン(cation)になる傾向大.

Ib,IIb 外殻電子を離脱させて準安定化, 陽イオンとなる傾向.

VIb,VIIb 外殻に電子を充足して閉殻し, 陰イオン(anion)になる傾向大.

0 すでに閉殻しており不活性.

表2.3 周期表

族 \ 周期	Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIII			Ib	IIb	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	0
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be										5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	
3	11 Na	12 Mg										13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	希土類	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	アクチド															

■ 金属性 ■ 非金属性 ■ 不活性

2.1.3 原子の結合(bond)

不活性ガス以外では電子軌道は未充足
 ↓
 原子1個では不安定(原子集まって安定化)
 ↓
 異なる電子軌道(結合軌道)

C原子の例

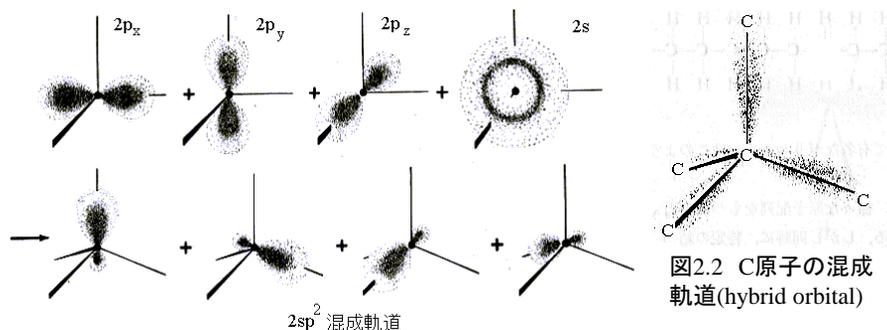


図2.2 C原子の混成軌道(hybrid orbital)

図2.2 C原子の混成軌道(hybrid orbital)

孤立原子の電子軌道

↓
 混成軌道

↓
 原子2個の混成軌道が結合して全エネルギー<H>低下
 結合軌道(bonding orbital)

↓
 多数の原子の存在によりエネルギー準位が帯状
 エネルギーバンド状態
 (energy band)

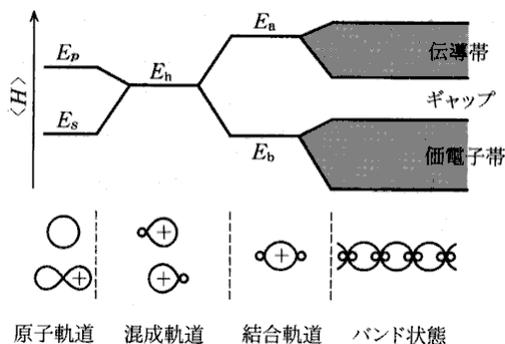


図2.4 孤立原子の電子軌道, 混成軌道, 結合軌道, バンド状態

伝導帯(conduction band), 空帯(empty band)

励起状態では電子が存在可能なエネルギーバンド

禁止帯(forbidden band), バンドギャップ(band gap)

電子が存在し得ないエネルギー状態

価電子帯(valence band), 充満帯(filled band)

電子が存在するエネルギーバンド

2.1.4 物質の分類

絶縁体(insulator)

- ・共有結合, イオン結合
- ・価電子帯と伝導帯に大きなギャップ(ギャップを超えて伝導帯へ電子が励起されない)

半導体(semiconductor)

- ・バンドに極少数の電子, あるいはほとんど充足

金属(metal)

- ・金属結合
- ・バンドの10~90%を電子が充足(電子は容易に励起されて移動が可能)

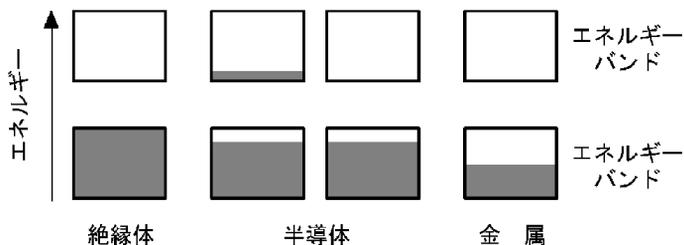


図2.5 絶縁体, 半導体, 金属の分類

2.2 結合の種類

2.2.1 イオン結合(ionic bond)

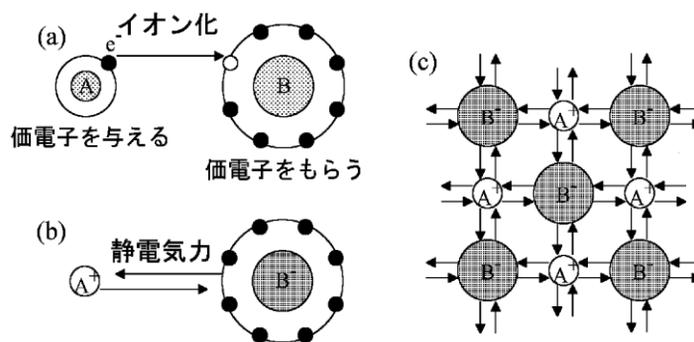


図2.6 イオン結合(2次元モデル)

物質 例えば, NaCl

特徴 強結合・方向性→ひずみ難い, 高融点, ぜい性破壊, 低伝導性

2.2.2 共有結合(covalent bond)

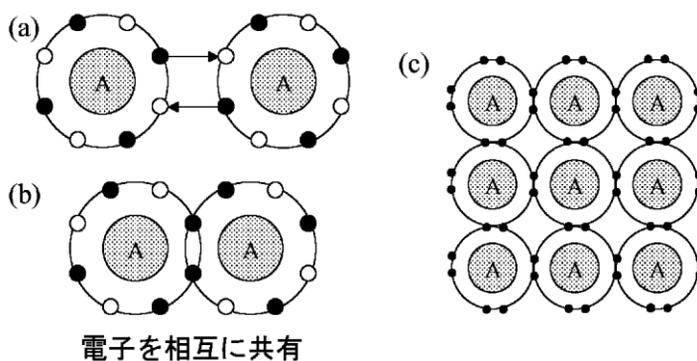


図2.7 共有結合(2次元モデル)

物質 例えば, C(ダイヤモンド), Si, H₂O, 高分子

特徴 強結合・方向性→ひずみ難い, 高融点, ぜい性破壊, 低伝導性

2.2.3 金属結合(metallic bond)

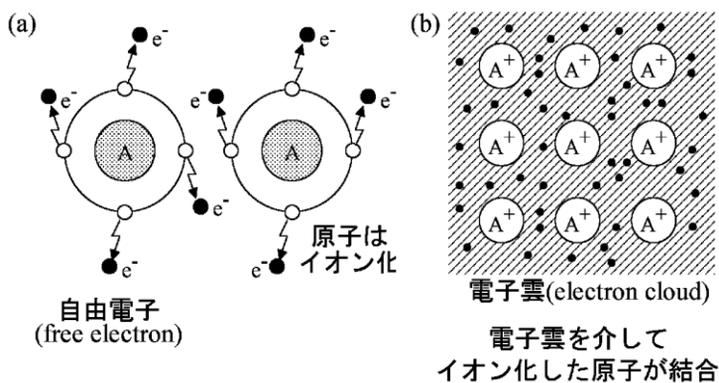


図2.8 金属結合(2次元モデル)

物質 Al, Ti, Fe, Cu, その他の金属

特徴 弱結合・弱方向性→変形容易, 高充填, 電気・熱の良伝導性

2.3 金属

金属の特徴

- ・多数の原子が金属結合により安定化して結晶化
- ・金属結合は方向性が弱いため、充填構造をとりやすい→基本的に重い

結晶(crystal)

- ・規則的に配列した原子の集合体
- ・単位格子(unit cell)で表記

配位数

1原子の周囲にある最近接原子数

充填率

単位体積あたりの原子の体積占有率

格子定数(lattice constant)

格子の単位となる長さ(例えば, 図2.9のa)

2.3.1 単位格子

(1) 体心立方格子 (body centered cubic lattice, BCC)

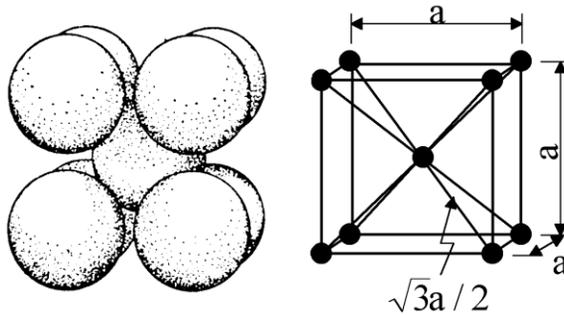


図2.9 体心立方格子

体心立方格子の金属

Cr, α -Fe, Mo, β -Ti, Vなど

配位数

8

単位格子中の原子数

2個(=1/8 × 8 + 1)

原子間距離

$\frac{\sqrt{3}a}{2}$

充填率

約68% $\left(= \frac{4\pi}{3} \left(\frac{\sqrt{3}a}{4} \right)^3 \times 2 \times \frac{1}{a^3} \right)$

(2) 面心立方格子 (face centered cubic lattice, FCC)

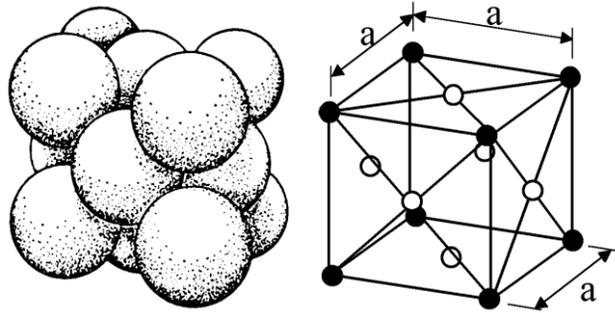


図2.10 面心立方格子

面心立方格子の金属	Al, Cu, γ -Fe, Niなど
配位数	12
単位格子中の原子数	4個 ($=1/8 \times 8 + 1/2 \times 6$)
原子間距離	$\sqrt{2}a/2$
充填率	約74% $\left(= \frac{4\pi}{3} \left(\frac{\sqrt{2}a}{4} \right)^3 \times 4 \times \frac{1}{a^3} \right)$

(3) 六方最密格子 (hexagonal close-packed lattice, HCP)

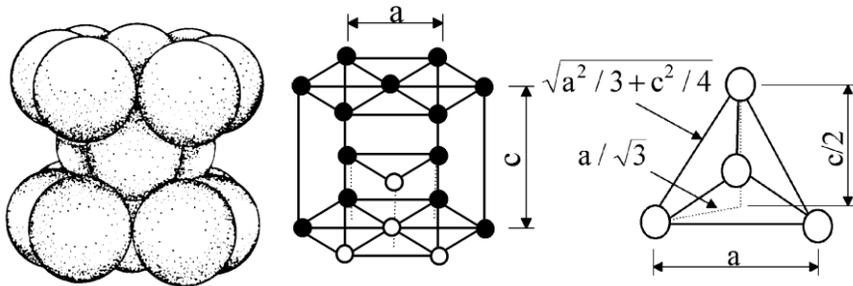


図2.11 六方最密格子

六方最密格子の金属	α -Ti, Znなど
配位数	12
単位格子中の原子数	6個 ($=1/2 \times 2 + 1/6 \times 12 + 3$)
最近接原子間距離	$\sqrt{a^2/3 + c^2/4}$ ($c/a < 1.633$)
充填率($c/a=1.633$)	約74% $\left(= \frac{4\pi}{3} \left(\frac{2a}{4} \right)^3 \times 6 \times \frac{1}{(3\sqrt{3}a^2/2) \times 1.633a} \right)$

2.3.2 微視的構造

(1) 固溶体

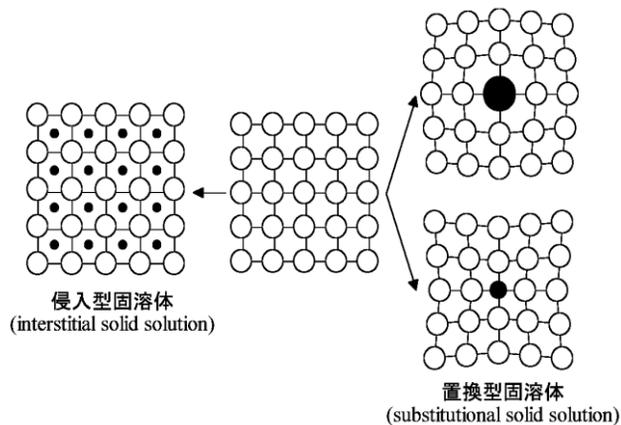


図2.12 固溶体の種別

異種元素の添加による合金化(固溶体の形成)

↓
 強度向上(固溶強化), 機能性向上, 相制御

(例) オーステナイト系ステンレス(18Cr-8Ni)

純 鉄 A_3 変態点未満→ α 相(bcc)
 A_4 変態点未満→ γ 相(fcc)
 A_4 変態点以上融点以下→ δ 相(bcc)

Crの添加 表面に安定なCr酸化物が形成

↓
 耐食性の向上

Niの添加 オーステナイト域の拡大

↓
 高温まで相変化せず組織安定

↓
 高温強度の向上

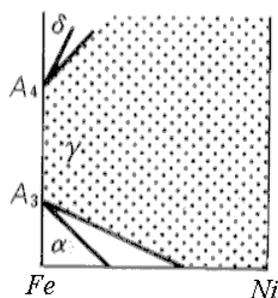


図2.13 Feに対するNi添加の効果(模式的な平衡状態図)

(2) 析出物(precipitate)

溶体化(solution treatment)・時効(aging)

↓
微細析出物

↓
強度向上(析出強化)

(例) Al-Ag系合金の析出物

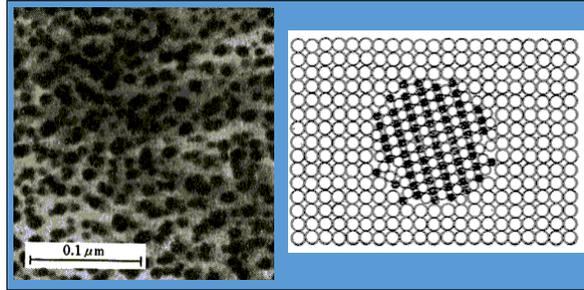


図2.14 析出物(Al 16-Ag合金, 左)とモデル図(右)

(3) 第2相

- ・全率固溶型以外では, 合金では複数の相から構成される.
- ・強度は第2相の割合に影響を受ける.

(例) Ag-Cu系合金

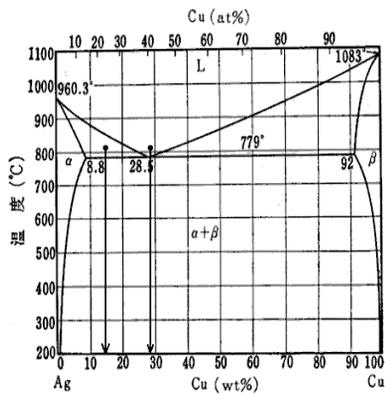


図2.15 Ag-Cu系合金の平衡状態図

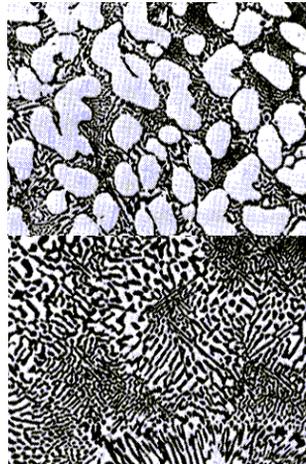


図2.16 2相組織(150倍):
(上) 16% Cu-Ag, (下)
28.5% Cu-Ag

(4) 結晶粒

単結晶(single crystal)

全部分で同一の結晶方位(crystal orientation)

多結晶体(polycrystalline material)

- ・多数の結晶粒(crystal grain)から構成される固体,
- ・各結晶粒の方位は異なる

結晶粒界(grain boundary)

- ・結晶粒間の境界にある不整合な領域
- ・力学的性質や熱処理(変態,析出,拡散など)に関係

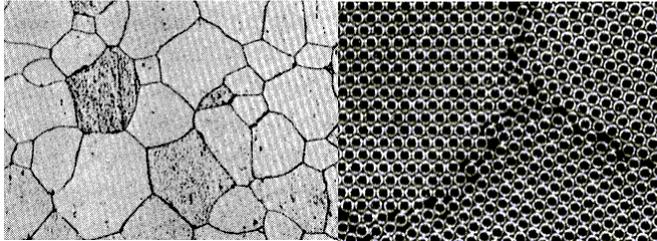


図2.17 多結晶体の微視組織(純鉄, 200倍, 左)と結晶粒界の泡モデル(右)

(例) 結晶の制御

多結晶→柱状結晶, 単結晶



高温での結晶粒界の影響を低減(耐クリープ性向上)

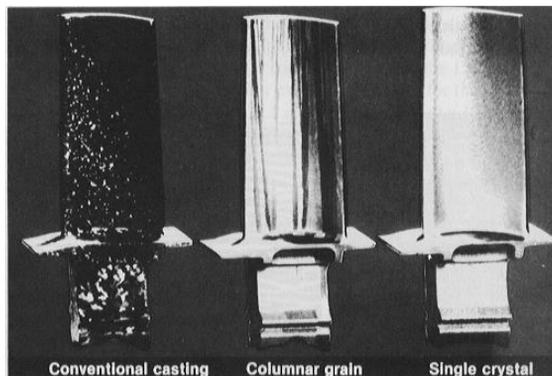


図2.18 タービンブレード

2.4 セラミックス(ceramics)

2.4.1 イオン結合型セラミックス

単位格子

同符号のイオンは近接しないよう
に以下の方法で配列される.

NaCl, MgO(図2.20(a)(b))

Cl⁻あるいはO²⁻イオンの面心立方
格子の正8面体空隙(図2.19)をNa⁺
あるいはMg²⁺イオンで充填した構造

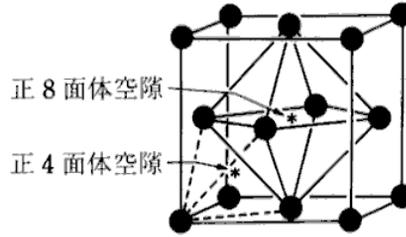


図2.19 面心立方格子の空隙位置

ZrO₂(一般的なエンジニアリングセラミックス, 図2.20(c))

Zr⁴⁺イオンの面心立方格子の正4面体空隙をO²⁻イオンで充填した構造

Al₂O₃(アルミナ, 図2.20(d))

O²⁻イオンの六方最密格子の正4面体空隙の2/3にAl³⁺イオンが充填された
構造

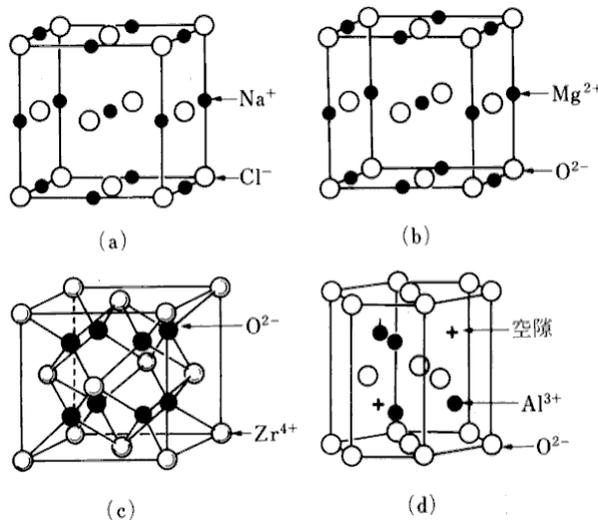


図2.20 単純なイオン結合型セラミックスの単位格子
(a)NaCl, (b)MgO, (c)ZrO₂, (d)Al₂O₃

2.4.2 共有結合型セラミックス

ダイヤモンド(図2.21(a))
各原子は4つの最近接原子と共有結合

SiC(図2.21(b))
ダイヤモンド構造のC原子の半分をSiに置き換えた構造

SiO₄(シリカ, 図2.21(c))
ダイヤモンド構造の各原子をSiO₄で置き換えた構造

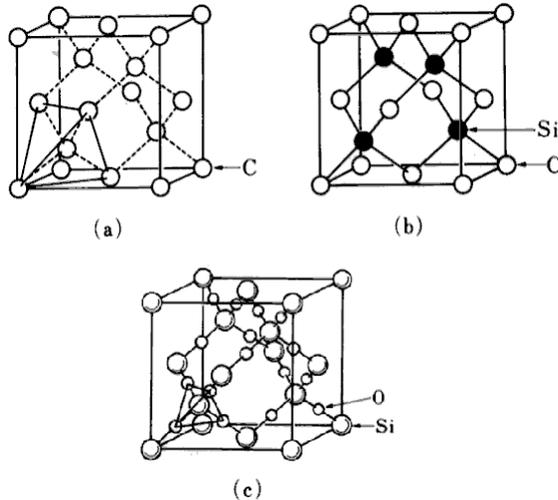


図2.21 単純な共有結合型セラミックスの単位格子
(a)ダイヤモンド, (b)SiC, (c)SiO₄

セラミックスには立体構造だけでなく鎖状, 板状のものもある

(例) 粘土

板状セラミックス間の水による潤滑

↓
成形容易

↓
高温で焼くことで水をとばして立体構造

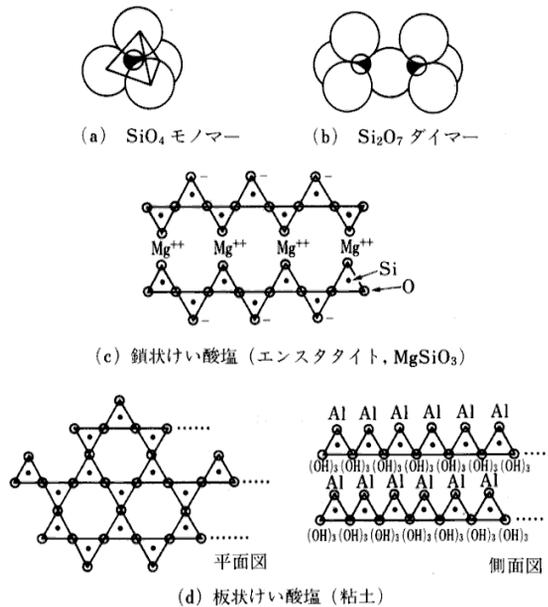


図2.22 鎖状・板状のセラミックス

2.4.3 ガラス

図(a) 結晶性編目構造→ SiO_4 の結晶構造

図(b) 石英ガラス→ SiO_4 の非晶質(アモルファス)構造

- ・高温まで安定, 低線膨張係数, 高粘性で加工困難

図(c) 市販ガラス→ Na_2O などの添加により編目構造を切断

- ・粘性が低下し, 比較的低温でも加工が容易

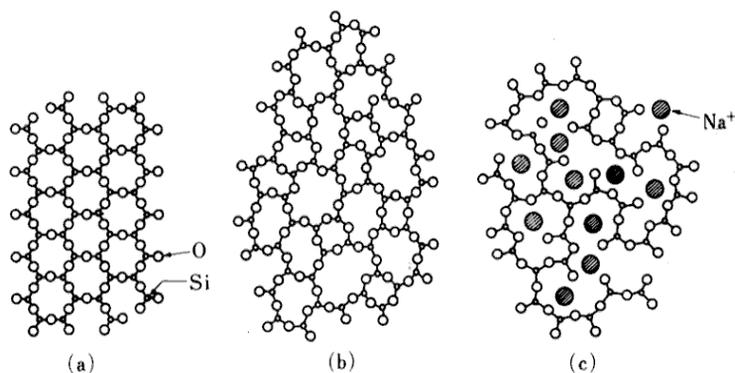


図2.23 けい酸ガラス (a) セラミックス, (b) SiO_4 , (c)ソーダガラス

2.4.4 微細構造

セラミックスの成形

- ・高融点・機械加工が困難→微細粉末の焼結

- ・具体的には, ホットプレスあるいは熱間静水圧成形(HIP, hot isostatic pressing)など

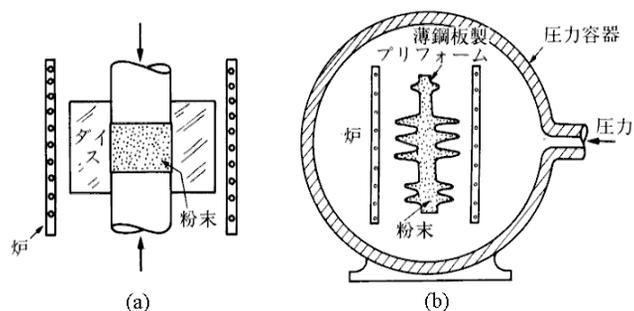


図2.24 セラミックスの成型法 (a)ホットプレス, (b)熱間静水圧成形

主鎖同士が架橋しない

↓
加熱(2次結合が融解)

↓
軟化

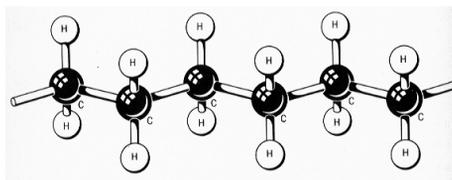


図2.28 ポリエチレン

結晶性ポリマー

通常の線状ポリマー

毛糸玉のように絡み合っている

高密度ポリエチレン

2次結合により結晶化

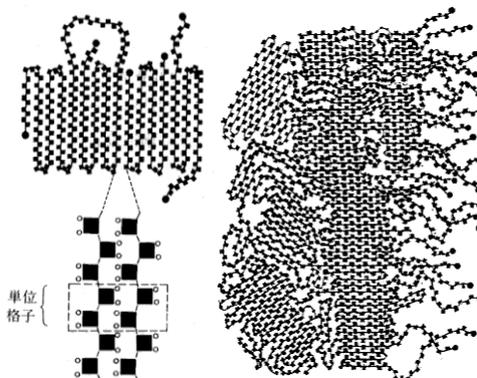
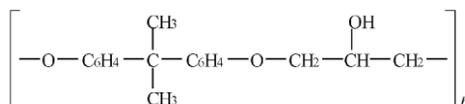
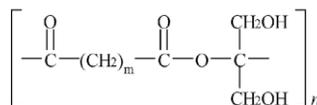


図2.29 ポリマーの折畳み結晶

2.5.2 熱硬化性(thermosetting)樹脂



(a) エポキシ樹脂



(b) 不飽和ポリエステル

図2.30 熱硬化性樹脂の例(OとOHに注目)

加熱
↓
繊維間の架橋
↓
硬化

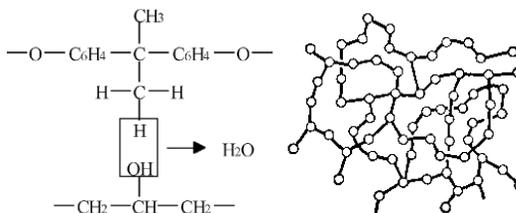


図2.31 加熱時の架橋と架橋後のエポキシ樹脂

2.5.3 エラストマー(ゴム)

熱硬化性樹脂との相違

少数の架橋

↓
比較的可変形しやすいが架橋しているため
形状は元に戻る

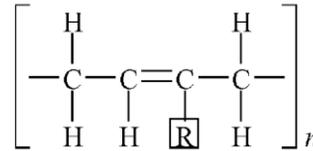


図2.32 エラストマー

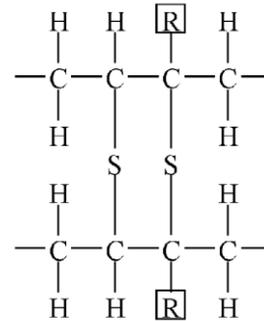


図2.33 硫黄原子による架橋

表2.5 エラストマーの代表例

	ラジカルR	用途
ポリブタジエン	H	自動車タイヤ
ポリイソプロピレン	CH ₃	天然ゴム
ポリ塩化ビニル(PVC)	Cl	シール

2.6 複合材料(composite material)

2.6.1 複合材料の優位性

異種材料の組合せ→互いの長所を生かして材料設計可能
強化繊維(高剛性, 強度, 軽量)+樹脂(高延性, 繊維保護, 軽量)

↓
高剛性・高比強度(強度/密度)

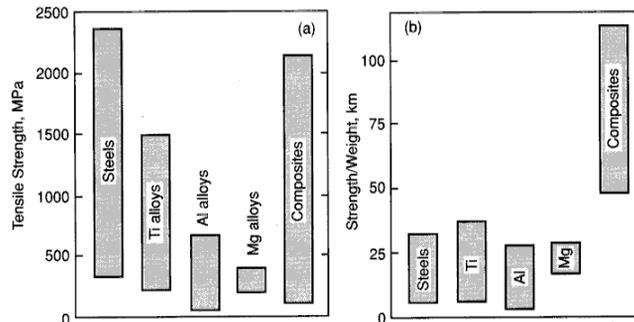


図2.34 複合材料の優位性

2.6.2 強化形態と構成材料

強化材の形態

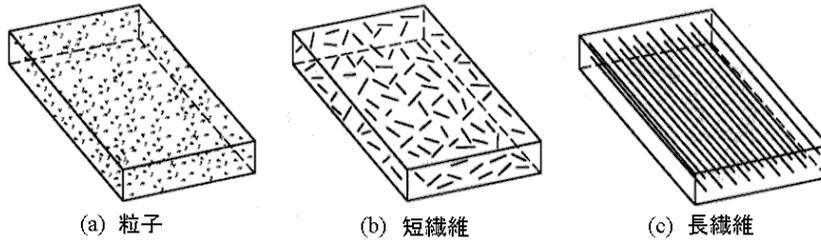


図2.35 複合材料の強化形態

ポリマー基(fiber reinforced plastics, FRP)

- ・母材(matrix) エポキシ樹脂, 不飽和ポリエステル樹脂
- ・強化材 ガラス繊維(GFRP), 炭素繊維(CFRP)
ケブラー繊維(KFRP), ゴム粒子

金属基(metal matrix composite, MMC)

- ・母材 Al合金, チタン合金
- ・強化材 SiCウイスキーなど

2.6.3 長繊維強化の問題点と積層

- 長所 強化材の性能が発揮されやすい
 短所 強い異方性と低座屈強度
 →対策:積層構造

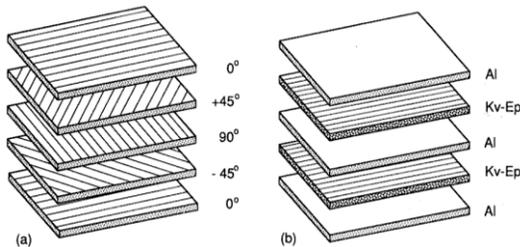


図2.37 複合材料の積層 (a)CFRP,
(b)Al合金-ケブラーエポキシ

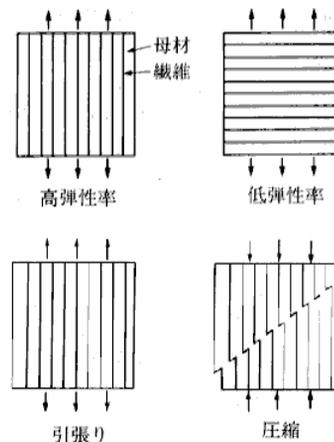


図2.36 異方性と座屈

2.7 密度の比較

セラミックス

充填構造に近いが軽元素を含む

金属

比較的重い元素の充填構造

ポリマー

軽元素から成る, 充填構造は取らない

複合材料

母材が軽量

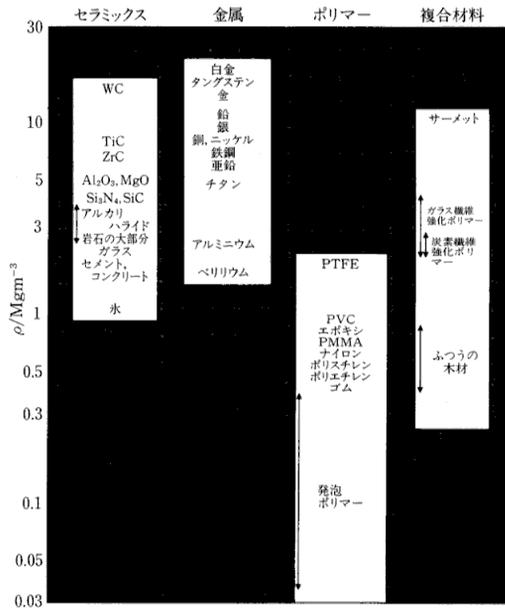


図2.38 工業材料の密度の比較

表2.7 種々の材料の密度

材料名	密度(Mg/m³)	材料名	密度(Mg/m³)
オスミウム	22.7	炭化ケイ素(SiC)	2.5-3.2
白金	21.4	窒化ケイ素(Si₃N₄)	3.2
タングステンとその合金	13.4-19.6	ムライト	3.2
金	19.3	ベリリウム(BeO)	3.0
ウラン	18.9	通常の岩石	2.2-3.0
炭化タングステン(WC)	14.0-17.0	カルサイト(大理石,石灰石)	2.7
タンタルとその合金	16.6-16.9	アルミニウム	2.7
モリブデンとその合金	10.0-13.7	アルミニウム合金	2.6-2.9
コバルト炭化タングステン		シリカガラス(SiO₂)	2.6
サーメット	11.0-12.5	ソーダガラス	2.5
鉛とその合金	10.0-11.3	コンクリート, セメント	2.4-2.5
銀	10.5	GFRP	1.4-2.2
ニオブとその合金	7.9-10.5	炭素繊維	2.2
ニッケル	8.9	PTFE(ふっ素樹脂)	2.3
ニッケル合金	7.8-9.2	ボロン繊維強化エポキシ	2.0
コバルトとその合金	8.1-9.1	ベリリウムとその合金	1.85-1.9
銅	8.9	マグネシウムとその合金	1.74-1.88
銅合金	7.5-9.0	黒鉛(高強度)	1.8
真銅と青銅	7.2-8.9	ガラス繊維強化ポリエステル	1.55-1.95
鉄	7.9	PVC	1.3-1.6
鉄基超合金	7.9-8.3	CFRP	1.5-1.6
オーステナイト系ステンレス鋼	7.5-8.1	ポリエステル	1.1-1.5
スズとその合金	7.3-8.0	ポリイミド	1.4
低合金鋼	7.8-7.85	エポキシ	1.1-1.4
軟鋼	7.8-7.85	ポリウレタン	1.1-1.3
フェライト系ステンレス鋼	7.5-7.7	ポリカーボネート	1.2-1.3
鋳鉄	6.9-7.8	PMMA	1.2
亜鉛とその合金	5.2-7.2	ナイロン	1.1-1.2
クロム	7.2	ポリスチレン	1.0-1.1
炭化ジルコニウム(ZrC)	6.6	ポリエチレン(高密度)	0.94-0.97
ジルコニウムとその合金	6.6	水	0.92
チタン	4.5	天然ゴム	0.83-0.91
炭化チタン(TiC)	7.2	ポリエチレン(低密度)	0.91
チタン合金	4.3-5.1	ポリプロピレン	0.88-0.91
アルミナ(Al₂O₃)	3.9	木材	0.4-0.8
アルカリハライド(KClなど)	3.1-3.6	発泡プラスチック	0.01-0.6
マグネシア(MgO)	3.5	発泡ポリウレタン	0.06-0.2