

NO.11

金材技研

1984

科学技術庁

ニュース

金属材料技術研究所

金属とセラミックスの強力な接合へのアプローチ —— 接合界面の組成と構造を制御 ——

耐熱，耐食，耐摩耗材料の使用条件が近年ますますきびしくなり，実用金属材料では，その要求を満たすことが困難な場合がしばしば生じている。そこで金属材料に比べこれらの特性に優れているセラミックスを，構造材料として用いることが考えられるようになってきた。

しかし，一般にセラミックスは脆く，構造材料としての信頼性に欠けるところがある。そこで現状では，セラミックスを，より高い靱性をもつ金属材料と接合し，両者の特長を併せもつ材料として使用され，一部実用化されている。また，部分的にセラミックスを単独で使用する場合も，機器に組込むためには金属と接合させなければならない場合が多い。

金属とセラミックスのように異質なもの同士の接合は，融点，熱膨脹係数，硬さなど，種々の物性が大きく異なっているためきわめて難しく，使用中にセラミックスの層が割れたり，はがれたりすることが起こりやすい。この問題を解決するため，固体状態での接合（固相接合）技術や，金属の表面にセラミックスの皮膜を作るセラミックコーティング技術が各方面において開発されてきた。そして，これらの技術の最大の問題点は，金属とセラミックスの境界面における密着性であり，そ

れを左右するのは，金属とセラミックスの界面とその近傍の，化学組成と結晶構造であることがわかってきた。

そこで当研究所では，金属とセラミックスの界面組成と構造を両者の密着性に都合の良いように制御する，という考え方に基づいて，優れた密着性を有する金属セラミックス接合体の開発を目指した研究を行っている。すなわち，①鉄(Fe)とアルミナ(Al_2O_3)の間に糊の役目をする中間層としてウスタイト(FeO)と鉄の混合物を用い接合強度を高める研究，②電界により加速したチタン(Ti)イオンを金属の表面に打込み（イオン注入），優れたセラミックスである炭化チタン(TiC)との接合性を向上させる研究および，③TiとCを含む金属を真空中で加熱することにより，金属の表面にTiCを析出させ（自己修復皮膜），それを金属とTiCとの接合のための糊として利用する研究を行っている。

これらの手法の開発は，優れた密着性をもつ健全な固相接合材料あるいはセラミックコーティング材料の開発につながり，タービン材料，ピストン材料など，耐熱，耐食，耐摩耗性を厳しく要求される分野で大きな貢献をなすものと期待される。

なお，この研究は科学技術振興調整費によって行われている。

ウスタイトを糊として鉄とアルミナを接合

—— 接合強度は最大11kgf/mm²に ——

金属とセラミックスを接合する技術の一つとして、金属とセラミックスの間に、両者に良い密着性をもつ中間層を挿入する方法がある。当研究所では、このほど中間層としてウスタイト (FeO) を用い、鉄 (Fe) とアルミナ (Al₂O₃) を、強力に接合することに成功した。

鉄とアルミナは、金属およびセラミックスの中で、最もポピュラーなものであり、かつ、優れた性質をもっているが、これまで、両者を直接に接合することは非常に困難であった。この問題に関して当研究所ではこれまで、二、三の方法によるアプローチを試みてきたが、この方法は、鉄の高温酸化挙動にヒントを得て始めたものである。

すなわち、鉄を高温で酸化させた場合、鉄に接して厚くウスタイトが、その上にマグネタイト (Fe₃O₄) が、外気に接してヘマタイト (Fe₂O₃) がそれぞれ生成する。この事実から、鉄とウスタイトの接合性は良いものと考えられる。一方アルミナは、相手が酸化物であれば、高温では容易に複合酸化物を形成することは状態図にみられるとおりであり、ウスタイトと良い接合性が得られるものと推察できる。

そこでまず、鉄とアルミナの間に中間層としてウスタイトをおき、ホットプレス法により10⁻³Paの真空中で1200℃、3 kg/mm²の圧力を加え、写真1に示すような接合体を作成した。その界面をX線マイクロアナライザーなどで観察すると、アルミナと中間層であるウスタイトとの間には、写真2に示すように新しい反応層 (鉄とアルミニウムの複合酸化物) が生成し、接合を強化していることがわかった。鉄とウスタイトの間は境界層の幅が狭く、構造を

明らかにすることはできなかったが、この層を介して接合していることが認められた。このように鉄とアルミナはウスタイトを介して良く接合することがわかったが、ウスタイトの強度が弱いため、中間層中で破断しやすく、その接合強度は、0.6kgf/mm² と低い値を示した。

鉄とアルミナの接合体としての強度を高くするためには、良い接合状態を保ちながら、それ自体強度の高い中間層を用いなければならない。

そこでつぎに、鉄とウスタイトの混合物を中間層とする方法について検討した。その結果、この場合もアルミナ側では、中間層にウスタイトのみを用いた場合と同様な反応層ができ、鉄と中間層の間には、鉄と中間層中の鉄とがつながり一体となった部分と、鉄とウスタイトが接合した部分が生じていることがわかった。この方法により得られた接合体の強度は一挙に18倍に増加し、最大11 kgf/mm² の値が得られた。この場合の破断は主として中間層と反応層の間で生じた。

この研究は、純鉄と純アルミナのように最も接合困難な材料同士の接合について行ったものであるが、実用材のように反応層を作りやすい他の元素を含む鉄鋼材料と焼結助剤などを含むアルミナの接合は、より容易に行い得るものと考えられる。また、製造法の改良によってもより高い接合強度と経済性が期待できる。

この手法は、現在、耐熱耐摩耗材としてディーゼルエンジンのピストンやシリンダーなどに適用し、その熱効率を高めることが考えられているが、製造方法および材料の多様化により、耐熱、耐食、耐摩耗および機能材料の分野での広い応用が期待される。

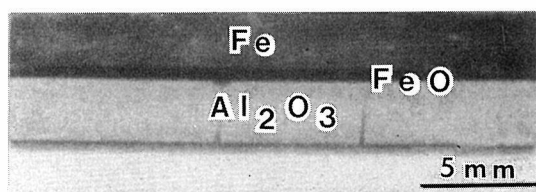


写真1 ウスタイトを中間層として接合した鉄とアルミナ板。

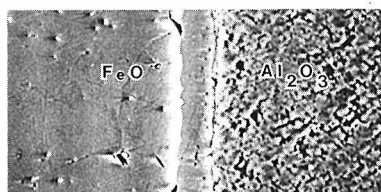


写真2 アルミナとウスタイトの境に生じた反応相。

溶射用セラミック複合粉末材料を開発

プラズマ溶射によって製造されたセラミックコーティング材料はジェットエンジンの燃焼室部材として使用され、熱効率の向上に役立っている。

当研究所では、プラズマ溶射に関して種々の角度より検討を行っているが、その一環として、均質性および接合性に優れたセラミック皮膜を形成するための溶射用複合粉末材料を開発した。

この材料は、アルミナ(Al_2O_3)やジルコニア(ZrO_2)の個々の粒子表面に、金属塩を用いて一様に金属あるいはその酸化物より成る層を生成させたもので、この材料を溶射すると、優れた接合性と耐熱特性を有する皮膜が形成される。

この、 ZrO_2 をベースとする溶射用複合粉末材料およびその製造法に関して、本年5月8日付米国特許(登録番号4447501)を取得した。(溶接研究部)

A Eによりセラミック被覆膜の密着性を評価

金属とセラミックスそれぞれの長所を生かした材料として、セラミックコーティング材料が注目されている。現在、開発中の核融合炉でも、多くの性質が要求されるプラズマ容器(第一壁)には、この材料が使用される予定である。

セラミックコーティング材料を使用するときの最大の問題は表面のセラミック皮膜が割れてはがれることである。材料が変形、破壊するとき、微弱な音波(アコースティックエミッション, A E)が発生する。

当研究所では、セラミック皮膜が割れてはがれるときに発生するA Eを、金属の変形によるA Eと区別して、高感度で検出することに成功した。

現在、この方法を利用して、セラミック皮膜の割れやはくりと金属のひずみの大きさを関係づけ、皮膜の密着性や機械的性質を評価している。(原子炉材料研究部)

超強力マルエージ鋼の強度低下の少ない溶接に成功

ウラン濃縮用遠心分離機や宇宙船には、比強度(強度/密度)の高い材料が要求される。現在、強度 240kgf/mm^2 までのマルエージ鋼が用いられているが、これらの機器の性能向上のため 240kgf/mm^2 以上の超強力マルエージ鋼の使用が望まれてきた。しかし、超強力マルエージ鋼の溶接継手は、母材強度よりかなり低下するという大きな問題があった。

そこで、材料と溶接方法の両面から検討し、以下の2点に留意すべきことを見いだした。まず、マルテンサイト変態開始温度が 200°C 以上となる合金組成とすること。この選択を誤ると、溶接継手の強度が母材の75%にまで低下することがある。つぎに、溶接幅を極力狭くする条件下で電子ビーム溶接を行うこと。

これにより、 300kgf/mm^2 の超強力マルエージ鋼で 270kgf/mm^2 の溶接継手強度を得ることが可能となり、超強力マルエージ鋼の実用化への道が開かれるものと期待される。(強力材料研究部)

加圧水型原子炉用蒸気発生器伝熱管の応力腐食割れ防止法

水質をきびしくコントロールしている加圧水型原子炉の一次冷却環境でさえも、米国では管内面に応力腐食割れを起こしている。その対策は安全研究の重要な課題の一つになっている。

これには材料の改善はもちろん、研究の効率をあげるため、信頼性のある長時間応力腐食割れ試験結

果と、ほぼ対応する結果が得られる短時間試験法の開発が必要である。

当研究所では、短時間試験法として、チオシアン酸カリと硫酸の混合溶液を用いた電気化学的試験法を開発した。伝熱管のインコネル600(Ni-15.5Cr-8Fe)の各種熱処理材を用い、この方法による評価を行ったが、二次冷却水系におけるすでに確立されている長時間試験方法による評価とよく一致することが確かめられた。これを一次冷却水系に適用すべく研究を進めている。

これらの研究過程で得られた知見から、溶体化処理後 700°C 、20時間以上の加熱が、前記伝熱管の応力腐食割れ防止に有効であることを明らかにした。(腐食防食研究部)

新しいパラメータにより疲れ寿命予測精度を向上

従来の疲れ寿命評価システムでは、応力と寿命、またはひずみと寿命との関係のどちらかを基準曲線として用いている。このため、応力とひずみが一對一の対応関係にない不規則荷重下の寿命予測は不正確であり、評価のためには大量のデータを必要とした。

そこで当研究所では疲れ荷重下の材料の応力・ひずみヒステリシスループに注目し、それらを関数化した新しいパラメータを提案した。このパラメータには寿命に影響を与える平均応力の効果もとりにれた。疲れ寿命評価システムの基準曲線として新しいパラメータと寿命との関係を用いることにより、疲れ寿命の予測精度は向上した。また、寿命評価に必要なデータバンクも小規模化が可能になった。

この新しいパラメータは、実際の構造物が受ける複雑な不規則荷重下において、特にその威力を発揮することが期待される。

(疲れ試験部)

【科学技術庁長官当所を視察】

昭和59年10月19日、岩動科学技術庁長官が当研究所を15時より16時45分にわたり視察された。



新素材としての超微粉末の説明を受ける
岩動科学技術庁長官（右端）。

【出願公開発明の紹介】

形状記憶チタン合金

特開昭59-56554

昭和59年4月2日

本合金は、モリブデンを10～15重量パーセントおよびアルミニウムを0～5重量パーセント含むチタン基の形状記憶合金である。

現在実用されているTiNi合金や銅合金の形状基

記憶合金は、冷間加工性に乏しく、また形状が回復する温度が100℃以上のもではない。本形状記憶チタン合金は、冷間加工性が良好であり、主としてモリブデン含有量を調節することにより形状回復温度を-200～200℃の広い温度範囲の中で選ぶことができるという特徴を有している。

熱発電材料

特開昭59-56781

昭和59年4月2日

本発明は、鉄けい化物 FeSi_2 の熱電特性を劣化させることなく、熱衝撃性を改善したものである。鉄けい化物にボロンを0.5～4.6at%含有させた合金または固溶体は、900℃に加熱された状態から水中に十数回投入しても破壊しないという優れた耐熱衝撃性をもつ。また、このけい化物にⅦa族あるいはⅢb族元素を添加するとp型熱発電材料に、Ⅶ族またはⅤa族元素を添加するとn型熱発電材料になる。

金属窒化物超微粒子の製造法

特開昭59-57904

昭和59年4月3日

金属窒化物は、耐熱、耐食、耐摩耗性などに優れた性質を有し、近年におけるファインセラミックスの一翼を担う素材である。本発明は、この金属窒化物系セラミックスを効率的かつ経済的に超微粒子化する方法を提供するものである。発明の骨子は、窒素雰囲気中で発生したアークあるいはプラズマジェット等の熱プラズマによって対象とする金属あるいは金属窒化物を溶融することにより、それら物質の強制蒸発・窒化を生起させ、金属窒化物超微粒子を得るものである。このようにして得られた金属窒化物超微粒子は極めて焼結が容易である等の特徴を有し、各種産業への応用が期待される。

◆短 信◆

●海外出張

上原 満 極低温機器材料研究グループ

日仏科学研究協力プログラムに参加のため、昭和59年10月2日から昭和60年10月1日までフランス共和国へ出張。

山縣 敏博 エネルギー機器材料研究グループ

第5回超耐熱合金に関する国際シンポジウム参加のため、昭和59年10月6日から昭和59年10月13日までアメリカ合衆国へ出張。

鯨井 脩 金属化学研究部

新分光分析法の金属分析への応用に関する研究のため、昭和59年10月8日から昭和60年10月7日までアメリカ合衆国へ出張。

櫻谷 和之 製錬研究部

ニオブ、マンガ、燐等を含む銑鉄の精錬技術に関する研究のため、昭和59年10月15日から昭和59年10月29日まで中華人民共和国へ出張。

平岡 裕 原子炉材料研究部

モリブデン・シンポジウムに出席のため、昭和59年10月28日から昭和59年11月3日までアメリカ合衆国へ出張。

通巻 第311号

編集兼発行人 越 川 隆 光
印 刷 株式会社 三 興 印 刷
東京 都 新宿 区 信 濃 町 1 2
電話 東京 (03)359-3841(代表)

発 行 所 科学技術庁金属材料技術研究所

東京都目黒区中目黒2丁目3番12号
電話 東京 (03) 719-2271 (代表)
郵便番号 153