

組成を連続的に変えた傾斜機能材料

—— 製造技術の確立へ2方法を研究中 ——

21世紀の宇宙輸送手段として期待される自力での水平離着陸が可能なスペースプレーン構想では、大気圏内を超高速で飛ぶと、空気との摩擦で機体の表面は2000℃以上の高温になると予想されている。金属をこうした高温から保護する方法としては、耐熱性のセラミックスを表面に張り付けることが考えられる。しかしながら、金属とセラミックスとでは熱膨張率が違うので界面に無理が生じてひび割れたり、剥げ落ちたりする心配がある。

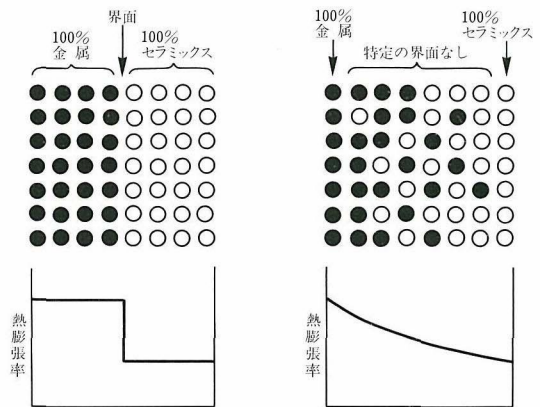
このような苛酷な環境に耐える材料を作るには単純な複合化では不可能で、新しい技術が必要になる。熱膨張率が金属とセラミックスの中間的な材料を間に狭んで張り合わせると無理は少なくなるが、この考え方を押し進めたのが傾斜機能材料である。組成を連続的に変化させてはっきりした界面をなくすと、熱膨張率などの特性すなわち機能も連続的に変化するので無理が生じない。

科学技術庁では、熱応力に強い耐熱材料として金属からセラミックスへ組成が連続的に変化した材料を作るプロジェクトを、科学技術振興調整費研究で進めている。このプロジェクトでは、(1)金属蒸気-ガス反応法、(2)粉末冶金法、(3)溶射法、および(4)自己発熱法の4つの製造方法を取り上げている。当研究所は、このうちの(1)と(3)の方法を担当している。

金属の蒸気と窒素やアセチレンなどとの反応の

割合を変化させて金属からセラミックスへ連続的に組成を変化させる(1)の方法では、チタンから炭化チタンへ、クロムから窒化クロムへ連続的に変化した材料を得ている。また、金属とセラミックスの粉末の割合を変化させながらプラズマ溶射を行う(3)の方法では、ニッケルクロム合金からアルミナまたはジルコニアへと連続変化した材料を得ており、それらの特性の測定に着手している。

傾斜機能材料は、耐熱用の材料だけではない。半導体とセラミックス、金属とプラスチック、あるいは同じ材料で緻密なもの多孔質のものとの組合せなども可能で、電子機器材料や生体材料などへの応用も期待されている。



複合材料(左)と傾斜機能材料(右)

圧延中の変態で組織の制御ができる

—— 結晶の向きを予測する理論を実験でも証明 ——

金属材料の磁性、加工性、強さなどは、結晶の向き（方位）によって大きく違うことがある。したがって、結晶が好ましい向きにそろった材料を作るために、塑性変形や再結晶を利用して金属材料の組織を制御する技術が開発されてきた。

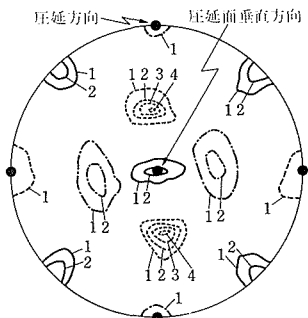
鋼の γ 相から α 相へのマルテンサイト変態では、1個の γ 相の結晶から生まれる α 相の結晶は、24の異なった向きのものがあるといわれている。このような異なった向きの結晶のことを、バリエント（兄弟晶）という。実際には、このすべてが常に生成するわけではなく限られたものだけが現れる。金属材料の組織はどの向きの結晶が生成するかで決まるので、この選択現象を解明して制御できるようになれば、好ましい特性の材料を作り出す技術として利用できる。

当研究所では、解明されていなかったこの選択現象を説明できる理論とシミュレーション・ソフトを、新しく開発した。変態で生まれる新しい結晶は変態前の結晶格子が変形したものであるが、その変形の一部（ペイン変形）を圧延の力が助ける度合いの最も大きい向きの結晶が選択的に生成するというのが、この理論の基礎になるモデルである。この考えによれば、24の向きの結晶のうち互に向きが近い8個をまとめて1つとみなし、全体で3つのバリエントが存在するという新しい概念が生まれる。これにより、解析の大幅な簡略

化が実現し、組織制御法としての実用性も増大した。変態の本質的な諸性質とも矛盾していないこの選択理論による予測が正しいことは、最近行った実験により証明することができた。

この新しい理論によれば、 γ 相の向きをそろえた鋼を α 相に変態する温度で温間圧延し、圧延の力が作用している間に α 相に変態させてしまうと、これよりも高い温度で熱間圧延して圧延が終了してから α 相に変態させる通常の方法とは異なって、結晶の向きがそろった組織になる。このような圧延を実行した結果を、結晶の向きを表す $\{100\}$ 極点図で示す。 γ 相の鋼を結晶軸（右下図の実線立方体結晶のY軸）に沿って圧延しながら変態させると、元の γ 相立方体の底面（ $\{100\}$ 面の1つ）内で約 45° 回転した α 相の結晶群（実線）だけが、予測どおり選択的に生成した。これに対して圧延後に変態させると、底面に垂直な2つの側面（ともに $\{100\}$ 面）内でそれぞれ約 45° 回転した残り2つの結晶群（鎖線と点線）も一緒に現れた。

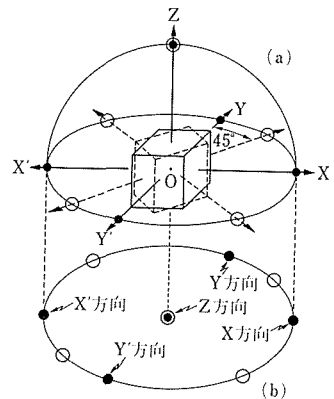
結晶の向きの選択現象をうまく説明できるこの理論によれば、圧延を実行する温度を選ぶだけで、結晶の向きがそろった材料を作ることができる。また、加工や熱処理と変態を組み合わせることで材料内の残留応力の状態を積極的に調整することも可能で、マルテンサイト変態を利用した形状記憶合金の性能向上にも有力な手段となろう。



圧延と変態で生成する α 相結晶の向きを示す $\{100\}$ 極点図（数字はX線の強度、●は最初の γ 相の $\{100\}$ 面の向きを示す。圧延中変態では実線のみ出現した。）

$\{100\}$ 極点図の見方

結晶の $\{100\}$ 面に垂直な方向を図(a)のように半球の内面に投影し、その半球面を平らに広げた図(b)が $\{100\}$ 極点図。 $\{100\}$ 面に垂直な方向は、実線の立方体結晶では●印で、これをX-Y面内で 45° 回転させた破線の立方体結晶では○印で表示される。X-Z、Y-Z面内で回転させると、円周や中心以外にも $\{100\}$ 極点が現れる。X線の反射強度で $\{100\}$ 面の存在量を表す。



薄膜表面の反応を明らかに、 新測定システム

当研究所は、薄膜などの表面における素反応を精密に測定するシステムを開発した。素反応とは、複雑な化学反応を構成している基本的反応のこと。吸着、脱離、偏析などの素反応の解明は、薄膜状機能素子の製造やその特性向上のために極めて重要である。

新しい精密測定システムは、表面の電子構造や化学結合状態を調べる光電子分光分析器、微小領域の組成分布を調べるオージェ電子分光分析器、深さ方向の分析に用いるアルゴンイオン

スパッタ銃などの測定装置に、薄膜を作るための蒸着装置が組み合わされている。したがって、常に超高真空に保ったままで加熱、蒸着、分析などの一連の操作を行うことができる。

このシステムを用いて、まず単結晶の表面における反応を調べてみた。酸素と硫黄を含んでいる鉄の単結晶を加熱すると、最初に内部の酸素が表面に偏析してきて鉄と結合する。つづいて、内部の硫黄が鉄と酸素の結合を破壊しながら表面に偏析し、それに伴って酸素が表面から消失していくという一連の素反応で脱酸が進行していることを確認することができた。

熱衝撃で材料が壊れるメカニズムを 探る

将来のエネルギー源である核融合炉の炉壁材料は、単位面積当りに受ける熱量（熱流束）が非常に大きい苛酷な条件で使用される。このような局限的環境に耐える材料を開発するためには、材料が高い熱流束下でどのようにして破壊するかを詳しく知っておくことが必要である。

当研究所では、高融点金属、黒鉛、セラミックス被覆材などが瞬間的に極めて高い熱流束にさらされたときに、どのような挙動をするかを調べている。その結果、例えば厚さ1mmの黒鉛

に電子ビームを1秒間照射した熱衝撃試験では、約10MW/m²以上の熱流束で熱応力による破壊が起きること、異方性が大きいものほど熱衝撃に強いこと、密度が比較的小さくて軟かいもののほうが密度が大きくて硬いものよりも壊れにくいこと、などがわかった。

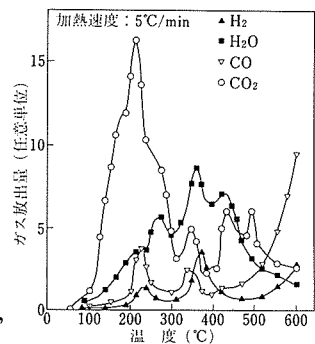
一方、コンピュータを用いて材料中の温度と応力の分布の瞬間的変化を計算し、材料が熱応力で破壊する条件をシミュレーション試験で求めた結果では、黒鉛の破壊は、材料の周辺あるいは材料中心部裏側に発生する引張応力によって起きることがわかった。

銀超微粉のガス放出挙動、 触媒作用も示唆

超微粉は比表面積が非常に大きくて表面の活性が強いため、空気に触れると急激に酸化して発火の危険がある。そこで、通常は微量の酸素を含む不活性ガスの中で表面をゆっくり酸化し、超微粉を安定化する。図は安定化した銀の超微粉を、真空中で加熱したときのおもなガスの放出量を、質量分析計で測定した結果である。

同じガスでも異なった温度にピークが現れるのは、吸着していたガスがそのまま出てきたのと、加熱中に反応して生成したガスとがあるた

め。このほかに、微量ながらメタンなどの炭化水素も認められた。こうしたガスの生成は製造条件（方法や雰囲気）にも依存しており、使用目的によっては注意が必要であることを示すとともに、銀超微粉の触媒作用も示している。



銀超微粉のガス脱離曲線

〔特許紹介〕

モリブデン巨大粒または単結晶及びその製造方法

発明者 藤井忠行 平岡 裕 渡辺亮治
公 告 昭和62年 8月 5日 昭62-35999
特 許 昭和63年 1月29日 第1420928号

本発明は、モリブデンにカルシウムまたはマグネシウムの元素0.003～0.06原子%、もしくは両元素0.006～0.12原子% 含有するものからなるモリブデン巨大粒または単結晶に関するもので、モリブデンの粉を、熱間または高温で圧延等により任意の形状に成形した後、1800℃以上、モリブデン融点未満の温度で焼鈍して、モリブデン巨大粒または単結晶を製造する方法である。

セラミック粒子分散アルミニウム鑄造合金の製造法

発明者 倉部兵次郎 大沢嘉昭 菊地政郎
公 告 昭和62年 7月29日 昭62-34818
特 許 昭和63年 1月29日 第1420945号

本発明は、アルミニウム粉末とセラミック粒子の混合粉末を攪拌しながら昇温して溶解するセラミック粒子分散アルミニウム鑄造合金の製造法に関するものである。

従来、このような合金の製造法としては、セラミック粒子をアルミニウム粉末に分散させた後、これを溶解する方法が行われている。しかしこの

高温強度に優れた耐熱材料として期待されるモリブデンの最大の欠点は、粒界が脆いことにある。特に室温以下での成形加工性は極めて悪く、また高温での使用に際しても結晶粒の粗大化に伴い再結晶脆性を起こし、耐熱材料としての特質を十分に発揮することができない。従って粒界のないモリブデン巨大粒または単結晶が要望されている。

本発明によれば、粒界のない大きな任意形状の巨大粒または単結晶が得られ、IC基板材料、原子炉・核融合炉の炉材、通常炉の発熱体、ルツボまたは電子部品に使用した場合粒界脆性がないため、消耗するまで使用が可能となり、その利用分野は著しく拡大されることが期待される。

混合粉をそのまま溶解すると、通常セラミック粒子は10 μ m以下の微粒子が使用されているため均一に分散させることが困難であった。このため、混合時に、スチールボールと共に強烈に攪拌してアルミニウム粉末中にセラミック粒子を埋め込んだ状態とした後、溶解する等の煩雑な手順を要していた。

本発明によれば、特殊な装置、手段を要することなく、簡便な攪拌羽根の使用のみでアルミニウム合金中にセラミック粒子が均一分散した材料が得られ、種々の機械的性質が改善された複合材の製造技術として広く利用されることが期待される。

◆短 信◆

●海外出張

吉松史朗 反応制御研究部長
渡辺敏昭 反応制御研究部第1研究室研究補助員

「日中科学技術協定に基づく共同研究打合せ」のため、9月18日から10月1日まで中国へ出張

富塚 功 材料設計研究部第3研究室長

「耐熱合金に関する第7回国際会議」出席等のため、9月18日から10月2日までアメリカへ出張

新居和嘉 科学研究所

「VAMAS第9回運営委員会」等出席のため、9月21日から9月29日までアメリカへ出張

塚本 進 組織制御研究部主任研究官

「第4回電子ビーム・レーザビーム溶接国際会議」出席等のため、9月24日から10月7日までフランス、西ドイツへ出張

中谷 功 機能特性研究部第3研究室長

「SL-J ミッション第3回代表研究者会議」出席のため、9月26日から10月1日までアメリカへ出張

通巻 第359号

編集兼発行人 木 村 良
印 刷 株式会社三 興 印 刷
東京都新宿区西早稲田2-1-18
電話 (03) 205-5991 (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 (03) 719-2271 (代表)
郵便番号 153