

## 特集

## エネルギー関係のセラミックス

## エンジニアリングセラミックス

米屋 勝利\*

Katutoshi Komeya

## 1. はじめに

エネルギー機器関連材料としてのセラミックスといえば、熱機材料が主流となると考えるのが常識であろうが、実際には、機能材料もとくに制御機器に広く使われているわけで、最近ではあらゆる材料がエネルギー機器に用いられている。

しかし新しいセラミックスとして注目されている応用分野をあげれば、自動車等輸送機器、発電用、原子力用等といえる。断片的に例をあげれば二酸化ウラン( $\text{VO}_2$ )は核燃料材として、碍子は送電用として定着しているもののエンジニアリングとしてのジャンルでは、高温用の酸化物、非酸化物系材料によるエンジン部品発電用部材が中心になる。しかし一方ではこれら材料が、注力度は高いもののまだ駆け出しの状態であり克服すべき課題も多い。本報はこうした状況を踏まえて、エンジニアリングセラミックスの現状を材料と応用を中心にまとめたものである。

## 2. エンジニアリングセラミックスの応用研究

ファインセラミックスは新しい高機能セラミックスの総称として定着し、海外での会話でも通用するようになってきた。エンジニアリングセラミックスとしては古くは建材、日用品の類から始まるが、上記のファインセラミックスとして登場するのは1950年代、本格的には1970年の米国のガスタービンプログラムからとみてよい。その後西独でも類似のプログラムがスタートした。米国のプロジェクトはその後CATE、AGTと形を変え、ジーゼルエンジンへの適用も巻き込んで、今年度からは新たにATAPが始まっている。日本でも昭和53年からのムーンライト計画、昭和56年からは次世代産業基盤技術開発制度、が発足し、その中でエンジニアリングセラミックスの研究開発が実施された

のは衆知の通りである。

しかしエンジニアリングにおいて、ガスタービンや断熱形のジーゼルエンジンは開発の頂点に立つ困難な標的といえる。現在の注力はセラミックスのもつ特異性を生かした適材適所の材料開発と応用開発である。小規模ながら実用化が開始されている。勿論21世紀に向け本格実用化への期待が大きいことも事実である。

表1 エンジニアリングセラミックスとその特徴

酸化物セラミックス		非酸化物セラミックス	
$\text{Al}_2\text{O}_3$	耐食性, 耐摩性, 汎用性	$\text{Si}_3\text{N}_4$	高強度, 耐熱衝撃性, 耐摩性
$\text{ZrO}_2$	高靱性, 断熱性	$\text{SiC}$	高温強度, 耐摩, 耐食性, 高熱伝導性
コーゼライト	低膨張性, 断熱性, 耐熱衝撃性	$\text{AlN}$	高熱伝導性, 絶縁性
チタン酸アルミニウム	低膨張性, 断熱性, 耐熱衝撃性	BN	耐食性, 絶縁性, 潤滑性, 耐熱衝撃性
ムライト	耐熱性, 中膨張性	C	耐熱性, 耐食性, 潤滑性, 導電性

その他、複合材料, 超硬合金, サーメット, 表面改質など

エンジニアリングセラミックスは酸化物系と非酸化物系に大別され、表1のような材料が重要な地位にある。しかしその主流は、窒化ケイ素( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )、炭化ケイ素( $\text{SiC}$ )、アルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、ジルコニア( $\text{ZrO}_2$ )であり、本報はこれに限定して述べる。エンジニアリングセラミックスとしてのこれらの材料技術、設計、評価技術、応用技術に関してはここ10年間に随分進歩したと思う。原料粉末についても品質とその取扱い、プロセス技術についてもエヤーネット成形、組織制御のノウハウ、設計、評価に関してもセラミックスの本質が理解され把握され始めてきた。その意味においてエンジニアリング用としてここに取上げる以外の種々の在来材料や、機能材料の世界をもより“Fine”化へと引上げる原動力となったといえる。

## 3. 材料の進歩

窒化ケイ素、炭化ケイ素は1950年代の後半から論文や解説書に登場した。アルミナの歴史はさらに古く

\* 関東芝新素材応用研究所ファインセラミックス開発部長

〒235 横浜市磯子区新杉田町8

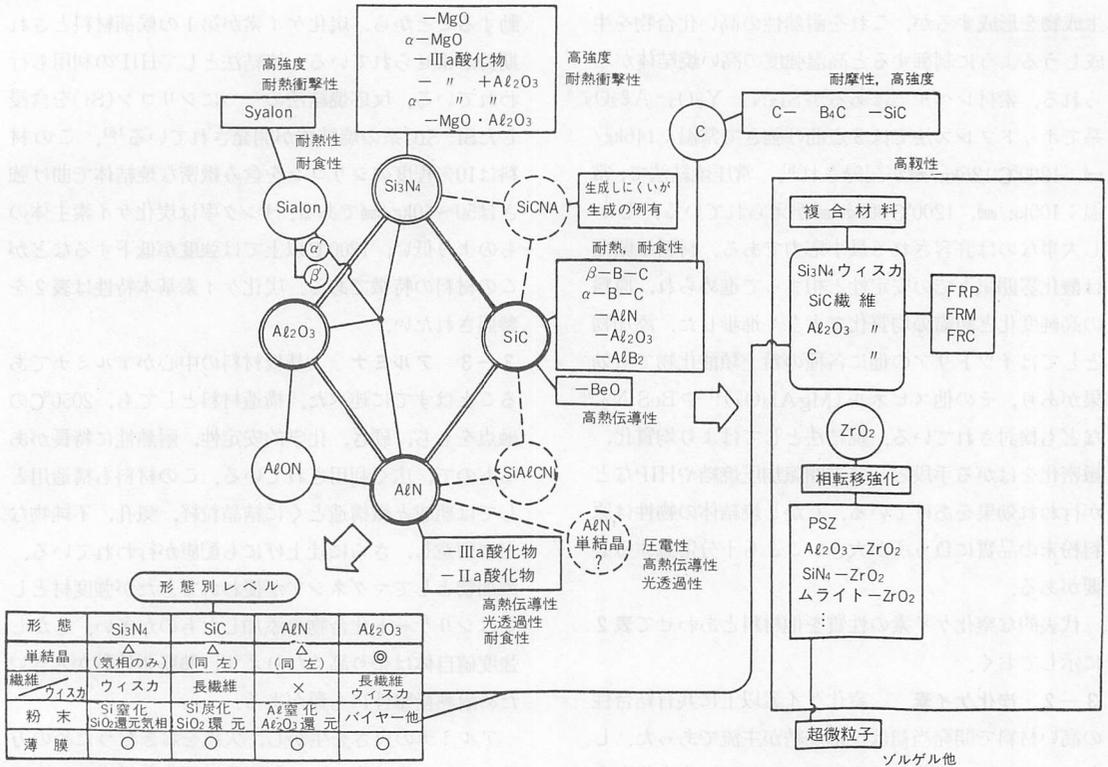


図-1 構造用セラミックスのシリーズ体系図

1930年代といわれるが、本格的にファインセラミックスとして認知しうる段階は1950年代といえる。図-1はこれら材料をシリーズ面からみた体系図である。とくに非酸化物はそれぞれが焼結助剤を求めて単独に研究が開始され、その後例えば Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系<sup>1)</sup>あるいは Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-AlN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系からのサイアロン(Sialon)<sup>2)</sup>, SiC-AlN系の固溶体<sup>3)</sup> といった複合系へと発展していった。勿論これらは窒化ケイ素への希土類酸化物、炭化ケイ素へのホウ素(B), 炭素(C)等焼結或は組織制御のための添加物の発見にささえられたものである。高靱性化へのジルコニアの相転移強化の発明は特筆されるが、一方粉末の微細化技術、粒子制御や長繊維、ウイスカーの合成技術の進歩の寄与が大きいことも認識する必要がある。ともあれこのような形で構造用セラミックスが開発され、最近が高靱性化の方向に進んでいることが理解される。とくに将来のセラミックセラミック系の複合材料への期待は大きい。

3-1 窒化ケイ素 焼結法によって、窒化反応を利用する反応焼結と添加物による緻密化焼結は大別される。前者はSi粉末を成形後窒素化してえられるため Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>単味の焼結体である。高温での強度及び特性上の低下は少ないが、多孔質であるため強度値は低い

最近では90%前後の焼結密度のものもえられているが理論密度の焼結体をうることはできない。現在は後者の緻密化焼結が主流である。歴史的にはホットプレスからスタートしたが、常圧焼結の方が経済的に有利であり、この方法への傾注度が高い。焼結助剤としては当初マグネシア(MgO)<sup>4)</sup> が使われたがその後イットリウム(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)が発見され、現在では Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系<sup>5,6)</sup> が主流となっている。それは焼結組織の最適化による。即ちα-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>粉末に Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を加えて焼結すると、図-2に示すように長柱状の結晶組織が生成され、靱性値が向上する。アルミナの添加は緻密化を促進するが<sup>7)</sup>, 添加量が多すぎると強度的に不利となる。このような添加物は窒化ケイ素との反応において、反応

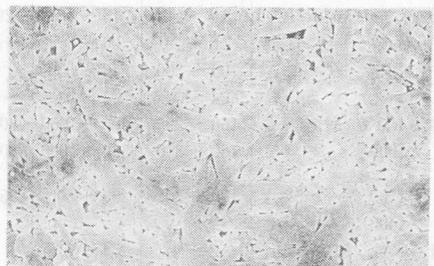


図-2 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の焼結体組織

生成物を形成するが、これを耐熱性の高い化合物を生成しうるように制御すると高温強度の高い焼結体がえられる。素材レベルではあるが $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系でホットプレス法では3点曲げ強さで常温：146kg/mm<sup>2</sup>、1200°C 126kg/mm<sup>2</sup>が記録され<sup>8)</sup>、常圧焼結法で、常温：100kg/mm<sup>2</sup>、1200°C 80kg/mm<sup>2</sup>がえられている。しかし大事なのは許容される最小応力である。材料の開発は酸化雰囲気下での安定性と相まって進められ、原料の高純度化と組織の均質化で大きく進歩した。添加物としてはイットリアの他に各種の希土類酸化物でも効果があり、その他スピネル( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ )<sup>11)</sup>や $\text{BeSiN}_2$ <sup>9)</sup>なども検討されている。焼結法としてはより均質化、緻密化をはかる手段として雰囲気加圧焼結やHIPなどが行われ効果をあげている。しかし焼結体の物性は原料粉末の品質に負う所が大きいことも十分留意する必要がある。

代表的な窒化ケイ素の性質を他材料とあわせて表2に示しておく。

**3-2 炭化ケイ素** 窒化ケイ素以上に共有結合性の高い材料で開発当初は反応焼結が主流であった。しかし1973年に、炭化ケイ素粉末にB-C系(化合物も含む)添加物が発見され、常圧焼結が可能になった<sup>10,11)</sup>。焼結助剤としてはその他にアルミニウム( $\text{Al}$ )<sup>12)</sup>、窒化アルミニウム( $\text{AlN}$ )<sup>13)</sup>、アルミナ<sup>14)</sup>なども使われている。常圧焼結体としては常温から1400°C迄40~60kg/mm<sup>2</sup>であり、ホットプレスでも同等であるが、1500°Cの高温迄100kg/mm<sup>2</sup>の曲げ強さをもつものも報告されている<sup>15)</sup>。炭化ケイ素は多くの多形が存在するので焼結時に異常粒成長を起し易く、強度が低下したり、ばらつきも大きくなり易い。炭化ケイ素は窒化ケイ素に比べて高温での酸化にも強い。ガスタービンでは高温で作

動することから、炭化ケイ素が第1の候補材料とされ期待がよせられている。焼結法としてHIPの利用も行われている。反応焼結法の一つにシリコン( $\text{Si}$ )を含浸した $\text{Si-SiC}$ 系の焼結体が開発されている<sup>16)</sup>。この材料は10%程度のシリコンを含み緻密な焼結体で曲げ強さは50~60kg/mm<sup>2</sup>である。ヤング率は炭化ケイ素主体のものより低い、1200°C以上では強度が低下するなどがこの材料の特徴である。炭化ケイ素基本特性は表2を参照されたい。

**3-3 アルミナ** 基板材料の中心がアルミナであることはすでに述べた。構造材料としても、2050°Cの融点をもち、硬さ、化学的安定性、耐熱性に特長があるもので、広く利用されている。この材料も構造用としては組成と微構造とくに結晶粒経、気孔、不純物などに留意し、さらに仕上げにも配慮が行われている。添加物としてマグネシアが使われてきたが強度材としてはシリケート化合物の添加したものが多い。しかし強度値自体は余り高くなりえず、熱膨張係数が大きいため耐熱衝撃性にも難がある。

アルミナの良さを生かし、欠点をおぎなうための方策として、復合化による強靱化の研究が進められた。 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$ 系切削工具はアルミナ中へ炭化チタン粒の分散により高強度化をはかったものであり<sup>17)</sup>、またアルミナ中にジルコニアの微粒子を分散させることによって、靱性値の高い材料がえられた<sup>18)</sup>。この材料はアルミナの弱点をカバーする新材料として注目され切削工具等に実用化され始めた。これは次の項に述べるジルコニアの相転移による強化を利用するもので、その他に窒化ケイ素やムライトにも有効であることが知られている。

高級な装置材料としては透光性のアルミナや引上げ

表2 各セラミックスの特性表

特 性 単 位	窒 化 ケ イ 素			炭 化 ケ イ 素		ジルコニア	ア ル ミ ナ	
	反応焼結	常圧焼結	ホットプレス	反応焼結	常圧焼結	部分安定化	アルミナ	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$
密 度 g/cc	2.1~2.6	2.9~3.5	2.9~3.5	~3.10	3.08~3.20	5.9~6.1	3.98	4.9
熱 伝 導 率 W/m <sup>2</sup> K	2.6~20	13~38	29~32	~200	42~126	1.7~3.3	20	9.2
熱 膨 張 係 数 $\times 10^{-6}/\text{C}^{-1}$	2.3~3.0	3.0~3.5	~3.2	4.3	4.8~4.8	8.7~11.4	8.6	9.6
ヤ ン グ 率 GPa	100~200	240~330	320	~420	390~480	150~260	370	320
ポアソン比	0.24~0.26	0.24~0.28	~0.26	~0.24	0.13~0.16	~0.3	—	—
曲げ強さ R T MPa	150~295	400~1000	800~1050	~530	400~870	700~1200	300~450	1100
1000 "	160~300	350~1000	800~1000	—	—	~500 (800°C)	~150	—
1200 "	170~307	250~800	250~950	~530	400~900	~250	—	—
1400 "	—	—	—	—	400~900	—	—	—
破 壊 靱 性 MPam <sup>1/2</sup>	3~4	4~7	~7	~3.5	2.5~5.6	8~15	2~3	13
臨界熱衝撃温度差( $\Delta T_c$ ) °C	350~600	400~800	800~900	300~450	300~550	150~460	~200	260

法で作られるアルミナ単結晶がある。しかし大型化するほど温度差による熱応力の発生は大きいので使用条件を精密に制御することが必要である。

3-4 ジルコニア ジルコニアは1170℃以下、1170℃~2370℃、2370℃~2680℃で、それぞれ単斜晶系、正方晶系、立方晶系を安定相とする材料である。そのため通常は焼成後の冷却過程において、1170℃を通るので正方晶系→単斜晶への相転移が生じ、それに伴う異常膨張(+4.6%)のため焼結体内に多数のクラックが発生する。これを防止するため、安定化助剤としてマグネシア、カルシア(CaO)イットリア等が添加され図-3<sup>19)</sup>に例を示すように結晶構造を高温まで安定な

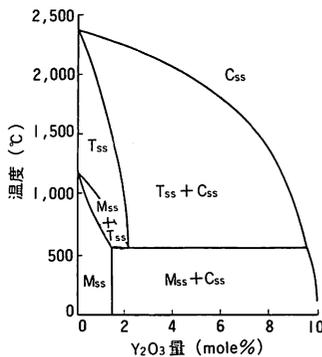


図-3 ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系状態図

立方晶に変えて用いられる。ジルコニアセラミックスには安定化ジルコニア(FSZ)と部分安定化ジルコニア(PSZ)<sup>20)</sup>に分けられ後者が構造材料として注目されているものである。この材料は添加物の量を少量(3~5 mol%)加えて焼結するもので準安定な正方晶を主相として常温で存在させ、破壊の時点での相転移による

応力緩和によって靱性値を高強度材料としているのが特長である。その強化理論については種々提唱され論議されている所であるが統一理論はない。靱性値が10を越え、材料強度値として、3点曲げで2000 Mpaを越えるものもえられている<sup>21)</sup>。熱伝導が小さいのもこの材料の特徴である。最近、金属のように加熱下で変形させ、形状に応じた加工が出来ることがわかり、新しい易加工性材料としても注目されている。しかし、このことは高温での強度低下が著しいことと相通ずるものであり、高温の応力下で相転移による劣化を生じ易い点とあわせて高温材料としては課題をのこす所である。

3-5 複合材料 複合材料は狭義にみるとFRP, FRM, FRCの3種に大別されるが、ここでの話題はFRCである。セラミックスの低い靱性値を改善するために、セラミック繊維、ウイスカによる複合材料の開発が進められている。炭素系のC-C複合材料はその典型であるが、通常のセラミックスをマトリックスとしてガラス系も含め炭素や炭化ケイ素の繊維で強化した事例が報告されるようになってきた。

構造用材料としてのトピックスの一つは炭化ケイ素化のSiC複合材料である。これは炭化ケイ素繊維で形状をもつ成形体を作り、これにCVDでSiCを含浸する方法によるもので、常温のK<sub>1G</sub>値15~18MPam<sup>1/2</sup>の高靱性材がえられている(表3)<sup>22)</sup>。繊維自体1100℃以上で強度が低下するので高温材料としては不満足な面もある将来が楽しいな材料といえる。その他にアルミナマトリックスと炭化ケイ素ウイスカの組合せで靱性の向上が示されるなど、FRCの研究が欧米を中心に活発になっている。

表3 SiC/SiC系複合材料の特性例

特性項目	単位	M 302	M 303
密度	g/cc	2.5	2.5
曲げ強度	RT	870	430
	1200℃	670	380
	1500℃	230	190
ヤング率	MPa	220-260	220-260
破壊靱性	MPm <sup>1/2</sup>	15	12-18
耐酸化性	—	1200℃, 168Hの酸化テストで4%の重量増加	
熱疲労特性	—	—	100℃-1100℃ 300サイクルでOK

表4 エンジニアリングセラミックスの応用

応用分野		部 品
エンジン用	ディーゼル	ピストン, シリンダ, ライナー, 予熱室, プラグ, タペット, タボチャージャー, タ
	ガスタービン	燃焼器, 静翼, 動翼, シュラウド
産業機械用	耐摩耐食用	ベアリング, メカニカルシール, ホーニングノズル, ケミカルポンプ, 工作機械装置用部品
	金属処理用	アルミダイキャスト部品(メタルガイド, プランジャー他), 線引ローラ, 線引金型
	各種機械	高温送風機, 工作機械用定鑑
	工 具	切削工具
耐熱治具	遮熱用	遮熱タイル, 遮熱板, 核融合壁材
	耐熱用	各種試験用治具, 熱処理治具
そ の 他		ナイフ, 包丁, 釣具

#### 4. エンジニアリングセラミックスの応用

エンジニアリングセラミックスは耐熱、耐摩、耐食に特長付けられると共に軽くて非磁性あるいは高い硬度をもつなど金属やプラスチックにはない優れた性質をもっているため、その応用分野は表4のように広域に及ぶ。省エネ、省資源を利用するレシプロエンジンガスタービンの分野、新しいエネルギーシステムへの適用、産業機械分野では、ベアリング、高温送風機や工作機械などがある。耐熱治具としては耐熱衝撃性を活用する熱処理保持具の事例などがあり、その他軽電関係や日用品としての身近な分野へバリカンやはさみ包丁などいくつかの応用例が開かれている。

こうした構造材料の応用開発研究の開始は米国のガスタービン開発プロジェクト(1970年)に由来する。その後ジーゼルへの中巾な省エネを示すコンセプトが出されて、その開発も巻き込み、自動車を中心に省エネのための開発が今日も尚進められている。一分もう少し身近な産業機械や日用品関係など、低応力で金属やプラスチックでは不可能な領域さらにはファッション性もとり入れた形で商品化競争が進んでいる。こうした流れをみてくると、新素材の場合、何が生まれてくるのか、一寸したアイデア、シーズ側のアドバイスで新しい分野への道が開けたり、本命と思われるものも大きな壁につきあたるなど迂余曲折を経て、少しづつ先が見え応用分野が拡大されていく。以下表3をベースに分野別に、応用分野について簡単に述べる。

4-1 エンジン用 この分野で実用化されているものはグロープラグ、ホットチャンバ、ターボチャージャーロータ、動弁系のロッカームチップなどがあり、主としてピストンエンジンに係わるものである。以下ガスタービンとピストンエンジンに分けて述べる。

##### (1) ガスタービン

この開発は前述の通り、1970年に米国で始まり、今日本邦、西独、スウェーデンなどでも適用化の研究が試みられている。目標は100~300Hpのエンジンで、燃費をディーゼル並みに高めるために、無冷却、高温化が求められ、AGT計画では1290℃(AGT100)、1370℃(AGT101)、西独では1250~1370℃と厳しいターゲットになっている。材料は窒化ケイ素、炭化ケイ素が中心だが、高温測は窒化ケイ素ではむずかしい。しかし西独ベンツ社はホットプレス窒化ケイ素を精密に加工仕上げして、実機投載し高速道路走行に成功させている<sup>23)</sup>(図-4)。AGTの報告によると静止部品は炭化ケ

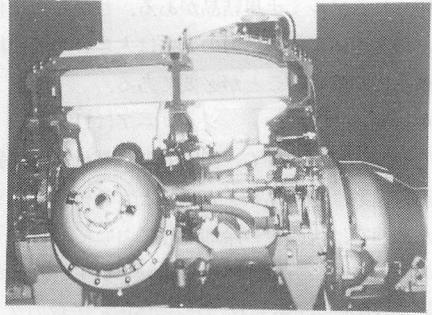


図-4 ガスタービン試作車のカットモデル

イ素でかなりのテストをクリアしているが、ロータはさらに高強度化を必要とする<sup>24)</sup>。

ガスタービンでは使用できる燃料の種類が多いことのメリットに伴い、エロージョン、コロージョンといった耐食性、さらには潤滑性など多くの課題をかかえている。これらの環境での長時間運転に耐えることが材料に課せられる最大の課題である。

##### (2) ピストンエンジン

ピストンエンジンへの適用は、軽量化、燃費の向上、省資源、騒音低減などからとらえられている。コージェネライトによる排ガス浄化のための触媒担体はすでに常用されている<sup>25)</sup>。セラミックスの特性としては断熱、耐熱、耐摩の特性が利用される。

##### ① ターボチャージャーロータ

エンジンの軽量化とスタートの加速レスポンス向上が期待され将来への断熱エンジンへの1ステップとして開発が加熱気味に進められた。この部品は強度と耐熱衝撃が重要な要素であり、しかも温度的には1000℃以下と低いため、窒化ケイ素が第1の候補材となっている。信頼性はプロセスとくに成形の工程に依存するため、ここへの力点が高い。シャフト部の接合がもう一つの重要な課題である。ターボロータについてはフェアレディZから実車投載された<sup>26)</sup>。将来は周辺部品のハウジングや排気ポートなどのセラミック化が必要とされている。

##### ② グロープラグ、ホットチャンバ

燃焼副室のまわりで、冷間始動を容易にすることを目的として、グロープラグ<sup>27)</sup>、ホットチャンバが実用化された<sup>27,28)</sup>。この応用も着火が副室で起るときの急熱急冷に耐える材料として窒化ケイ素が使われている。

##### ③ 断熱エンジン部品

ジーゼルエンジンの燃費を大巾に改善する方策として提示された<sup>27)</sup>。即ちターボ付きエンジンを基本とした場合、排熱をタービンで回収し、エンジンの出力軸にそ

の力を伝える構造(ターボコンパウンド)にする<sup>28)</sup>。さらに燃焼室を断熱化して冷却にとられるエネルギーを活用するステップが検討された。コーティングも含めて窒化ケイ素やジルコニア等が検討されているが、耐久性、安定性さらには効果の実証の点でまだ開発段階にある。最終段階では液体潤滑剤フリーの材料、機構が必要となる。

④ 動弁系の部品

この部品は軽量化と摩擦、摩耗特性の向上によってエンジンの性能向上をはかろうとするものでモノリジックの他にコーティング材の利用も考えられる。部品としては、カム、ロッカーアームチップ、バルブガイドやシートなどが考えられる。現在ロッカーアームチップは、窒化ケイ素で実用化されている。

4-2 産業機械への応用

産業機械は漠とした分野であるがここでは耐摩、耐食を中心とした機器への応用を包含するものとして取上げ、主なものを紹介する。

(1) 耐摩、耐食用部品

① ベアリング

ベアリングは表面が点、あるいは線接触応力下で使われるため、低温域とはいえ、最も過酷な条件下におかれることになるが、セラミックスの耐熱、耐摩、耐食の3大特性に加えて軽量化、非磁性なども加味された新分野への応用が期待されている。トライボロジーの本質的な解明には時間を要するが、材質としては窒化ケイ素が最も注目され、総セラミック軸受と転動体のみセラミックスとする2つのタイプが実用化された<sup>29)</sup>(図-5、図-6)。ベアリング用として素材の信頼性と品質の安定化を確保するためにはとくに気孔や粗大粒、不純物の偏析を排除することがポイントである。表面にき裂を生じ易い加工技術も重要な要素技術である。

高速回転時に変形が起りにくいこと、高温あるいは油切れや固体潤滑で効果が見られるなど注目し、工作機械や高速回転を要する所などにはすべて使われている。軸受重量が問題になる航空用にも適用化が研

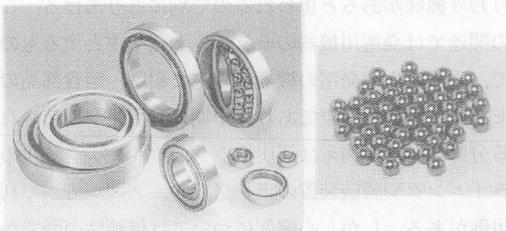
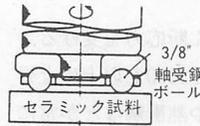


図-5 セラミックベアリング(転動体が窒化ケイ素)



1) テスト条件

- 回転速度: 1,200RPM
- 潤滑材: スピンドル油#60
- ボール数: 3個
- 最大接触応力: 230-600kgf/mm<sup>2</sup>
- 温度: 常温

2) テスト結果

試料	BIOライフ(×10 <sup>6</sup> サイクル)	
	最大接触応力 300kgf/mm <sup>2</sup>	最大接触応力 600kgf/mm <sup>2</sup>
A Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (開発品)	100以上	30-剥離
B Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (従来品)	1-剥離	短時間で破壊
C Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> , SiC	1-剥離	
D 高炭素軸受鋼	100以上	5 to 10-剥離

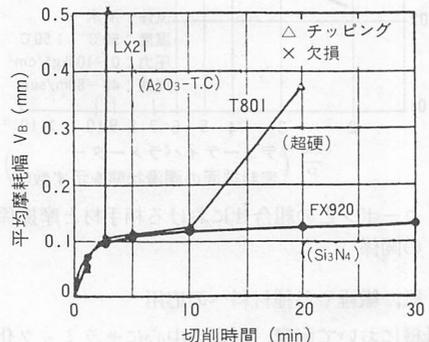
図-6 各種セラミックスの加重下ろがり疲労テスト

究されている。

今後環境とコスト面からは他の炭化ケイ素、アルミナジルコニアも利用され、プラスチックとの競合も考えられる。

② 切削工具

主流は超硬合金サーメットであるが、その弱点をカバーする形でセラミック系の工具が開発された。初期のアルミナベース材のじん性改善が加えられてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC系が開発され、最近ではAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>系が開発されている。窒化ケイ素系材料は鋳鉄や耐熱合金の高速切削用にすぐれた特性をもつ工具材として開発実用化されている。またこれにTiCNなどのコーティングを施したものは鋼、鋳鉄の荒削りから仕上げ迄に適用できる。図-7に窒化ケイ素の切削特性の一例をアルミ



切削条件

- 切削速度: V = 600m/min 送り: f = 0.7mm/rev
- 切込み: d = 1.5mm 切削油: Dry
- 使用工具: (-5, -5, 5, 5, 15, 15, 0.8), SNCN432
- 使用機械: 旋盤 ANCM (55kW)

図-7 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>系セラミックスとアルミナ及び超硬合金の高速切削における工具逃げ面平均摩耗幅の比較

ナと比較して示す<sup>30)</sup>。

切削工具の切削部分では高いせん断応力を受ける。また切屑との接触面は摩擦によって1000℃以上に上昇する。断続的切削による機械衝撃や熱衝撃などが常に負荷されるなど極めて過酷な環境といえる。しかしその応力が常に刃先の近傍であることはセラミックスにとって有利であり $Al_2O_3$ - $TiC_2$ 系や窒化ケイ素の場合もその要求性能に合致する部類といえる。

### ③ メカニカルシール

メカニカルシールは一般に2つの密封端面材を回転撹動させて流体を密封する機構で耐摩耗性にすぐれる硬質材と自己潤滑性にすぐれる軟質材の組合せで用いられる。シールの負荷能力は前者に負う所が大きいため硬質端面材の開発が強く求められ進められた。後者は主としてカーボン材が使用される。図-8に各材料とカーボンとの組合せにおける摩擦係数の変化を示す<sup>31)</sup>。硬質材には硬度と摩擦係数が小さいこと、耐摩耗性、耐熱衝撃性、放熱性にすぐれること、扱う流体に対する耐食性が必要であるなどの理由から炭化ケイ素が一般に使われる。

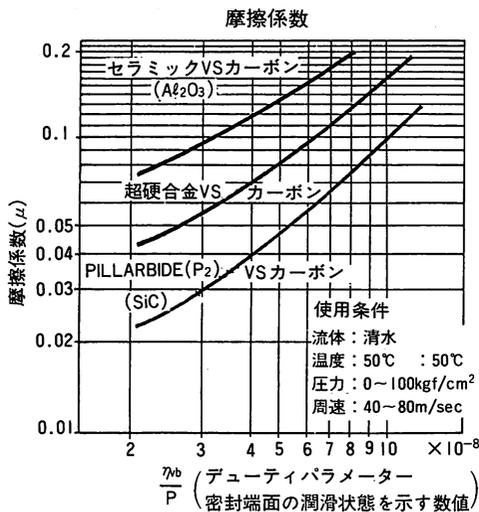


図-8 カーボンとの組合せにおける相手材と摩擦係数の関係

### ④ 紙、繊維や各種材料への応用

抄紙機において耐摩、耐食を中心にセラミック化による長寿命化がはかられつつあり、サクシオンボックスカバー、フェルトボックスカバー、滑板等にアルミナや炭化ケイ素が使われている。その他にナイロンや合成繊維の紡糸用の糸道にも主としてアルミナ系材料が用いられている他、最近ではコーティング材の適用も注目される所である。

その他、高温ガスの送風機が炭化ケイ素の適用によって可能になり<sup>32)</sup>、工作機械関係でも、定盤や工具材へのセラミックスの利用が進められており、機械システムとしての効果が生まれつつある。

### ⑤ その他耐摩部品

ホーニングノズルやそれに類する用途が開発されている。ポンプ用の撹動部品としてもセラミックスが良好な性質を示した。問題はコスト面で対応しきれるかどうかである。最近小型モーターのシャフトと軸受をそれぞれジルコニアとアルミナで作ったものが市販され始めている。同じ様な材質で作られたケミカルポンプも開発された。その他窒化ケイ素やアルミナはゲージ等の計測器部品へも適用され始めている。

### (3) 金属処理用

#### ① ダイキャスト用部品

アルミニウムの溶場への耐食性を考慮してセラミックスの利用が検討されている。しかも熱衝撃に対しては十分ではなく、アルミニウムが固化するときの応力発生によって破損し易いため材料選択とあわせて機械設計上も工夫が必要である。

#### ② 鉄鋼用炉への応用

鉄鋼分野にも新しいセラミックスの適用化研究が進められており、すでに実用されているものもある<sup>33)</sup>。しかし大半は開発の途上にある。レキュベレータは排ガスに酸化鉄、ライムなどの他にアルカリダストを含むことから耐熱衝撃性、耐食性が要求される。炭化ケイ素やアルミナの事例がある。その他にラジアントチューブやスキットボタン、連鋳用のブレークリングなど開発が進められている。

#### ③ 伸線用治具

鉄、ニッケル、貴金属などの細線を線引きするキャプスタンや、ガイドローラなどに耐摩性のすぐれるセラミックスが用いられる。通常のアルミナに加えて、熱衝撃面ですぐれる窒化ケイ素や靱性の高いジルコニアも実用され始めている。

4-3 電気事業への応用 電気事業への応用はとりわけ興味があると思われるので別にとりあげる。この関連では発電用機器のセラミック化を主とするもので、現状の火力発電の機器部の主に耐摩、耐食部品のセラミック化が対象であり、早期の実用化が期待される分野である。例えば運炭機器へのアルミナタイルのライニングや脱硫装置のポンプ、弁、ノズル等への利用例がある。しかし心臓部については信頼性の面でかなりの開発期間を要す。発電用のガスタービンについ

表5 電気事業における構造用セラミックの利用分野

現時点より、ファインセラミックスの利用が可能な発電用機器 ( ~1990年)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 発電用機器における耐熱・耐食・耐摩耗部品のセラミックス</li> <li>• 火炉バーナ部のセラミックス化, バルブの弁座・ケーシングのセラミックス化</li> <li>• 高圧蒸気タービン初段ノズルおよび低圧最終段翼のセラミックコーティング</li> <li>• 微粉炭火力における耐摩耗のセラミックス化</li> <li>• COM, CWM用バーナチップ</li> </ul>
近い将来, ファインセラミックスの利用が期待される新技術 (1990~2000年)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• LNG複合発電・石炭ガス化複合発電用高温ガスタービンにおけるセラミックス利用</li> <li>• 石炭ガス火炉における炉構造</li> <li>• 超々臨界圧火力の高圧バルブ等</li> <li>• 地熱発電における輸送管の内張り</li> </ul>
将来, ファインセラミックスの利用が期待される新技術	<ul style="list-style-type: none"> <li>• オールセラミック超高温ガスタービン (翼セラミックス化)</li> <li>• クローズドサイクル型ガスタービンにおける高温熱交換器</li> <li>• 太陽光発電における太陽熱吸収器</li> <li>• 熔融炭酸塩型燃料電池のセパレータ</li> <li>• MHD 発電における超高温ダクト, 電極</li> <li>• 低 NO<sub>x</sub> 接触燃焼器</li> </ul>
遠い将来, ファインセラミックスの利用が期待される新技術 (2030年~)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 核融合発電における炉型構造</li> </ul>

ては、複合発電プラントの高温化の研究がなされ、ムーンライト計画の一環として種々の要素技術の開発研究が実施された。電力中研<sup>34)</sup>によるセラミック燃焼器では金属ライナーの内側に多数のセラミックタイルをかみ合した構造からなるもので、燃焼器出口ガス1500℃で350時間の燃焼試験が実施されている。その他、表5に示すように、熱交換器 MHD や核融合においてもいずれも耐熱、耐摩耗、耐食の面でセラミックスへの期待は大きい。しかし、この分野は最も過酷な利用環境にあるため、21世紀へ向けての長期的な開発となる。

4-4 耐熱用治具 耐熱用と遮熱用に分けられる例えば、セラミックスや金属を熱処理するための治具や匣は前者に属し、広く利用されている。後者はアーク溶接の際の飛火沫の保護用など部品や工具のカバーに利用され効果をあげている。この場合も急熱急冷が要求されるため、窒化ケイ素を使うことが多い。しかし熱処理用としてはその環境に応じた材料の選択がなされる。

#### 4-5 その他

##### ① 家庭用品

最近家庭用品へのセラミックスの応用も多く見られる様になった。勿論、茶わんや花瓶など従来から、浸透しているものやホウロウなど比較的新しい技術のものもあるが、これらに加えてファインセラミックスが

登場している。包丁、はさみなどの刃物や、コーヒーメーカーの豆ひきの臼がこれに相当する。絶縁性を利用してドライバーやピンセットなど広く家庭内の道具にも利用されている。材料はZrO<sub>2</sub>が中心であり、とくに刃物などは工業用へとその範囲を広げているし、はさみも磁気テープのカッターとして売り出されている。

##### ② スポーツ、娯楽用

ファッション的なイメージがとり入れられ、最近ゴルフのクラブヘッドやスパイクピンにジルコニアの使用が見られる。又釣具のリールなどの釣糸ガイド等にも各種セラミックスが使われている。

尚、ゴルフのクラブシャフトや釣具にはカーボン繊維を使ったFRP材が使われているのは衆知の通りである。

## 5. あとがき

エンジニアリングセラミックスは、セラミックスの脆性という弱点を克服して始めて金属やプラスチックと差別化しうるものとなる。その意味で、応力レベルの低いものからの実用化が着実に進められ始めたのが現段階といえる。

しかし昨今の円高、海外貿易等きびしい経済環境の中で将来に向けて多額の研究投資が強いられている。今後のセラミックスの発展のためには、品質(信頼性)とコストを克服することが主要な課題であり、そのた

め、製造プロセスのレベルアップと品質保証法の確立は不可欠である。ニーズに応じて創り出し定着させるための困難を越えて、これからも続けられるであろう一つ一つの実用化経験を蓄積して高靱性セラミックスといった新素材の開発、さらには周辺技術の向上と相まって、新分野として大成することを期し、結言とする。

### 文 献

- 1) Masaki, H., Kamigaito, O., 窯協誌, 84, (昭49), 60
- 2) Jack, K. H., J. Mat. Sci., 11 (1976), 1135
- 3) Thomas, G., 島田, 私信
- 4) Deeley, G. G., Herbert, J. M., Moore, N. C., Powd. Met., 8 (1961), 145
- 5) 特許703695 他
- 6) Tsuge, A., Nishida, K., Komatsu, M., J. Am. Ceram. Soc, 56, (1973), 1662
- 7) Komeya, K., Am. Ceram. Soc, Bull., 63, (1984), 1188
- 8) Tsuge, A., Inoue, H., Komeya, K., Presented at annual meeting of Am. Ceram. Soc., Columbus. May-1979
- 9) Greskovich, G. D., J. Am. Ceram. Soc., 64, (1981), 725
- 10) Prochazka, S., Charls, R. J., Am. Ceram. Soc. Bull., 52 (1973), 885
- 11) Kraft, E. H., Coppola, J. A., 5th Army Mat. Tech. Conf., March (1977)
- 12) Bocker, W., Landferman, H., Hansner, H., Powd. Met. Int., 11 (1979), 83
- 13) Takeda, Y., Kosugi, T., Iijima, S., Nakamura, K., Proc. Int. Symposium on Ceramic Comp. for Engines, Hakone, 1983
- 14) 鈴木, 古川, FC Report, 3 (昭60-4), 15
- 15) 竹田, 中村, 第23回材料研究連合講演会予稿集, (昭54), 251
- 16) Sawyer, G. R., Page, T. F., J. Mat. Sci., 13 (1978), 885
- 17) ファインセラミックスハンドブック, 浜野編 (昭59), 474
- 18) Claussen, N., Steeb, J., Pabst, R. F., Am. Ceram. Soc., Bull., 56, (1977), 559
- 19) Stubican, V. S. et. al., J. Am. Ceram. Soc., 61, (1978), 17
- 20) 小田, 新材料研究会第10回研究会, 東京, (昭59)
- 21) 津久門, 植田, 月館, 昭和59年度窯業協会年会, 東京, (昭59)
- 22) SEPカタログ
- 23) 米屋, FCレポート
- 24) P. Heitman, Ceramics: Today and Tomorrow, Ed. S. Naka et. al, (1985) 101
- 25) 樋口, 中村, 工業材料, 31(12), (昭58), 107
- 26) Y. Okasaki et. al., SAE Paper No.850312, (1985)
- 27) ファインセラミックスの標準化に関する調査研究報告書, (昭59), 11
- 28) S. Kamiya et. al., SAE Paper No.850523, (1985)
- 29) 日経メカニカル, (昭59), 105
- 30) 福原, 私信
- 31) 日本ビラー, カタログ
- 32) 鳥山, 清水, 工業材料, 31, (昭58), 147
- 33) 福岡, FCレポート, 3(6), (昭61), 1
- 34) 石川, 阿部, FCレポート, 3(9), (昭60), 1

