

黒鉛材料の接合法の開発

1965 年 2 月

日本原子力研究所

Japan Atomic Energy Research Institute

黒鉛材料の接合法の開発

要 旨

1959年から、東京大学、日本原子力研究所、東海電極製造株式会社、日本カーボン株式会社が協力して、黒鉛材料の接合法の開発を進めた。本報告は、これらの研究成果をまとめたものである。

1) ろう材として、Fe-Ni-Ti系合金材を主成分とする新しいろう材を開発し、Fe-Ni-Ti系ろう材が700°Cで十分使用できることを確認した。一方、純金属粉末を任意の成分比に配合し、スチロールのような有機高分子をバインダとしてろう材をペースト化することに成功した。2) 新たに開発したろう材により真空ろう付法、イナートガス・アークろう付法(Tigのろう付法)および抵抗ろう付法を開発し、成果を挙げた。また、黒鉛構造の肉盛り補強法、2層盛り接合法など新しい技術を開発した。3) 炭化珪素発熱体は、インパイル・テストに適合した特性を有している。筆者らは前述のろう材を用いて炭化珪素発熱体にチタン端子を接合することに成功した。

1964年10月

東京大学工学部原子力工学科
日本原子力研究所原子炉材料研究室
東海電極製造株式会社

日本カーボン株式会社

安藤良夫, 飛田正蔵
藤村理人, 中崎長三郎
桜井源一, 下野重幸, 野間口光雄
長田武寿, 小森正治, 石尾右哉,
諸橋又蔵, 山田敬次, 藤原重夫,
小島隆
石川敏功, 戸田文雄, 井上良彦,
平塚敏夫, 長沖通, 榊山年夫, 飯塚雅也,
森下益孝, 佐藤健, 高橋松男

Development of Bonding Methods for Graphite Materials

Summary

Since 1959 the bonding methods have been developed in cooperation of Tokyo University, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai Electrode Mfg. Co. and Nippon Carbon Co.

1) On the development of brazing materials. The authors have found a new brazing material of Ni-Fe-Ti alloy for the bonding of graphite objects. On the other hand, we have found a new type of brazing material, a paste.

2) On the development of the brazing method. The authors have further developed the vacuum brazing, the inert-gas-shielded arc brazing (Tig brazing), and the resistance brazing. Furthermore they have developed the new techniques; reinforcement with metallic deposit beads, double-pass Tig brazing.

3) Bonding of metallic terminals on SiC electric heaters. In in-pile experiments, a SiC heater is suitable. We have found a new process by which a Titanium terminal can be bonded to a SiC heater with graphite as a bonding material. The terminals by this process are capable of using at 1000°C.

Oct., 1964

University of Tokyo : YOSHIO ANDO, SHOZO TOBITA

Japan Atomic Energy Research Institute : TADATO FUJIMURA, CHIZABURO NAKAZAKI

Tokai Electrode Mfg. Co. : GENICHI SAKURAI, SHIGEYUKI SHIMONO, MITSUO NOMAGUCHI, TAKESU OSADA, MASAHARU KOMORI, YUSAI ISHIO, MATAZO MOROHASHI, KEIJI YAMADA, SHIGEO FUJIWARA, TAKASHI KOJIMA

Nippon Carbon Co. : TOSHIKATSU ISHIKAWA, FUMIO TODA, YOSHIHIKO INOUE, TOSHIO HIRATSUKA, TORU NAGAOKI, TOSHIO MASUYAMA, MASAYA IZUKA, MASUTAKA MORISHITA, Ken SATO, MATUO TAKAHASHI

目 次

概要 (英文, 仏文)	1
1. 序 論	7
2. 海外における研究	9
3. ろう材の開発	11
3.1 ろう材のぬれに関する研究	11
3.2 Fe-Ni-Ti 系ろう材の開発	14
4. ろう付法の開発	16
4.1 真空ろう付法	16
4.2 イナートガス・シルード・アークろう付法 (Tig ろう付法)	18
4.3 抵抗ろう付法	19
5. ろう付継手の性質	21
5.1 ろう付継手の高温引張り試験	21
5.2 ろう付継手の曲げ試験	21
5.3 ろう付継手のリーク試験	22
5.4 耐ピスマス継手試験	23
5.5 高温保持試験	26
6. ろう付法の応用	28
6.1 黒鉛構造物の肉盛り補強	28
6.2 2層盛り Tig ろう付法	29
6.3 黒鉛-金属継手のろう付	29
6.4 電刷子金属ターミナルの接合	30
6.5 SiC 発熱体の金属ターミナルの接合	35
結 言	38
文 献	38
付 表	38

Contents

Abstract (English, French)	1
1. Introduction.....	7
2. Studies in over-sea	9
3. Development of brazing materials.....	11
3.1 Wettability of brazing materials	11
3.2 Development of Fe-Ni-Ti brazing alloy.....	14
4. Development of brazing methods	16
4.1 Vacuum brazing methods	16
4.2 Inert gas shielded brazing method (Tig brazing method).....	18
4.3 Resistance brazing method.....	19
5. Properties of brazing joints	21
5.1 Tensile test of brazing joints at elevated temperatures.....	21
5.2 Bending test of brazing joints	21
5.3 Leakage test of brazing joints	22
5.4 Bismuth resisting test of brazing joints	23
5.5 Tests of brazing joints after long periods at elevated temperatures.....	26
6. Applications.....	28
6.1 Reinforcement of graphite structures.....	28
6.2 Double-pass Tig brazing	29
6.3 Brazing of graphite-metal joint.....	29
6.4 Brazing of electric brush terminal	30
6.5 Brazing of SiC heater terminal.....	35
Conclusion	38
References	38
Appendix	38

Abstract

1. Introduction

Graphite possesses good nuclear properties, and is highly resistant to heat and corrosion, which properties have caused this material of recent to be rapidly developed for nuclear uses. Graphite however is a brittle, nonmetallic substance, and is difficult to shape and work, which gives rise to limitations in design and fabrication. Particularly, many problems exist related to the bonding of graphite articles without affecting the favorable nuclear properties mentioned above.

The conditions that must be fulfilled in a good graphite bonding for reactor components include:

- 1) Adequate strength of joint, maintained at both elevated temperatures and during thermal cycling accompanying reactor operation, i.e., the brazing material should have small expansion coefficient comparable to that of graphite.
- 2) Simplicity of process: such as to adapt itself to operation at site.
- 3) Dimensional accuracy of bond and leaktightness of joint maintained at elevated temperatures.
- 4) Anti-corrosive property of joint at least equal to that of graphite.
- 5) Economy in brazing material required, so as to minimize neutron absorption.

Various kinds of cementing or brazing materials have been tried, but none have so far satisfactorily fulfilled all these conditions. Some foreign reports have proposed such brazing materials as zirconium, titanium and rhenium, but such metals are highly susceptible to oxidation, rendering the brazing process very difficult, and practically impossible for industrial application.

The authors have developed a new bonding process using a Fe-Ni-Ti brazing alloy, which can also be made into the very convenient form of a paste, as compared to cement and other metallic brazing materials used in the heretofore known processes. The new brazing materials satisfy almost all the conditions listed previously, and permit application of various kinds of bonding processes, such as high frequency induction brazing in vacuum or inert gas atmosphere, resistance brazing, and inert gas shielded tungsten arc ("Tig") brazing.

Since 1959, University of Tokyo, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai Electrode Mfg. Co. and Nippon Carbon Co. have cooperated in a project for developing brazing materials and processes. JAERI owns the patents in Japan, France, Federal Republic of Germany, United Kingdom and United States of America.

2. Brazing materials

The chemical composition of brazing materials developed by the authors is given in TABLE 3.

Fe-36 wt. % Ni alloy has a small thermal expansion coefficient comparable to graphite, as shown in Fig. 3. This alloy is commonly known as Invar. The authors have modified this alloy for use in graphite brazing by adding titanium to improve the wettability of brazing alloy on the graphite bonding surface. The resulting Fe-Ni-Ti brazing alloy has both good bondability to graphite and small thermal expansion coefficient at elevated temperatures.

Another type of brazing material developed by the authors is a brazing paste obtained by mixing pure metals in powdered form, using an organic compound such

as styrene for binder. The advantage of this brazing paste is the ease with which any kind of composition can be prepared to suit particular purposes, thus providing a very versatile brazing material. During the brazing work using this brazing paste, the organic binder decomposes and vaporizes by heat, leaving little residual carbon. Styrene is free of oxygen in its molecular structure, and thus cannot affect the bond by oxidation.

Photo. 8 shows the X-ray radiograph of a typical brazed joint by high frequency induction, and reveals a sound bond penetrating through the parent graphite. The results of tensile tests on the joint at elevated temperatures are presented in **TABLE 8**. The results of bending tests on joints made by Tig brazing are presented in **TABLE 9** (Details of Tig brazing process in next section).

It has been said that in service at elevated temperatures, the brazed bond would become brittle by carbide formation. The authors have undertaken extended period tests at 600°C. The brazed specimens were sealed in silica tube in vacuum for protection against oxidation of graphite during the tests, and maintained for 100 hrs and 500 hrs at 600°C in electric furnace. After these tests the specimens were examined for hardness and for metallographic structure (X-ray diffraction and micrography). The results of Vickers' hardness test are presented in **TABLE 11**. The specimens as brazed revealed dendritic free carbon in the micrograph shown in **Photo. 26**. This free carbon is due to the existence of nickel in the brazing material, which has the effect of decomposing the carbide in the bond. After being maintained for 100 hrs at 600°C, the free carbon increased as a result of decomposition of carbide, and hardness of the brazing bonds decreased, as shown in **TABLE 11**. This was confirmed by X-ray diffraction. Then, after 500 hrs at 600°C, the dendritic carbon changed to spherical carbon as shown in **Photo. 27** accompanied by remounting hardness of brazing bond. This would prove that the bond is not brittle. The above studies have established a brazing temperature of 1300-1400°C, which is not inconveniently high for industrial application, and the service temperature of brazing joints is 500-1000°C, which is quite satisfactory for reactor use.

3. Brazing Processes

Using the Fe-Ni-Ti brazing materials, the bonding of graphite can be carried out by different processes such as (1) high frequency induction brazing, (2) inert gas shielded tungsten arc ("Tig") brazing, and (3) resistance brazing. A specially designed induction brazing furnace was constructed for brazing in vacuum or inert gas atmosphere. **Photo. 10** shows this brazing furnace, and **Photo. 12** and **13** show typical samples of graphite-graphite and graphite-metal joints made by this process.

The authors have also developed a Tig brazing process using Fe-Ni-Ti alloy filler. This process is convenient for site assembly or large scale fabrication. The optimized conditions of this brazing are presented in **TABLE 5**, and typical articles fabricated by this brazing process shown in **Photo. 14**.

Besides these processes the authors have developed a resistance brazing process. This process is suitable for mass production of uniform and simple shapes.

Other new techniques such as reinforcement of graphite structures by deposited bead and double-pass Tig brazing have also been developed. The former is a method to strengthen the inherently brittle graphite by reinforcing beads deposited on the graphite surface, and the latter is for arc depositing a titanium film during the first pass, upon which is then deposited Fe-Ni alloy beads during a second pass. This method has the advantage of high resistance to corrosion.

4. Bonding of metallic terminals to SiC electric heaters

In in-pile experiments, it is frequently required to maintain specimens under irradiation at high temperature. In such cases the limitations on the material for electric heaters used in-pile are imposed by such conditions as space available in the experimental thimble, temperatures exceeding 1000°C, and difficulties in attaching electric current leads. The heater used commonly hitherto for in-pile experiments is sheathed nichrome heater. This heater however has several disadvantages such as;

- 1) Maximum service temperatures of 600°C.
- 2) Impossibility of obtaining high electric power density.

The authors considered the possibilities of SiC as heater material, since it can provide high temperature and high power density, at the same time permitting the use of a high voltage, low current system. The limiting factor to its application in the past was the temperature at heater terminal, which was held down to 200°C on account of the mechanical fixture. The authors have found a new process, by which titanium terminals can be bonded to the SiC heaters with graphite as link material. The reason for using titanium for the terminal is that it is a very good heat and corrosion resistant metal, and is moreover excellently wettable with Fe-Ni-Ti brazing material. But SiC heater cannot be bonded directly to titanium terminals because of the difference in thermal expansion coefficient at elevated temperature. In order to overcome this difficulty graphite is used as link material. First, the SiC heater is bonded to the graphite link with Fe-Ni-Ti brazing paste at 1400°C, and then the link is bonded to the titanium terminal at 1150°C with Fe-Ni-Ti brazing paste of slightly different chemical composition.

Fig. 31 shows the optimized designs of SiC-graphite-titanium joint, and Photo. 30 the complete SiC heater for in-pile experiments. This heater can withstand 1000°C for long periods in helium atmosphere.

Acknowledgement The authors wish to thank Dr. H. KIHARA and Dr. Z. SAWAI, Professors of University of Tokyo and Dr. E. NISHIBORI, former Director in charge of Nuclear Engineering, Japan Atomic Energy Research Institute for their advice in this study.

Résumé

1. Introduction

Le graphite possède de bonnes propriétés nucléaires; il est très résistant à la chaleur et à la corrosion, ce qui, malgré sa récente découverte, fait qu'il a rapidement progressé dans les domaines des utilisations nucléaires. Cependant, la graphite, substance non métallique et cassante, est difficile à travailler et à mettre en forme; cela limite à la fois formes et sa fabrication. Il y a, en particulier, de nombreux problèmes quant à la jonction de pièces de graphite sans porter préjudice à ses qualités nucléaires citées plus haut.

Une bonne liaison dans le graphite utilisé dans les composants de réacteur doit remplir les conditions suivantes;

- 1) Solidité suffisante du joint, qui doit se maintenir à la fois aux températures élevées et durant le cycle thermal accompagnant la marche du réacteur, i.e., le matériau de brasage doit avoir un coefficient d'expansion peu élevé par rapport à celui du graphite.

- 2) Simplicité d'opération; telle qu'il s'adapte de lui-même à l'opération de brasage.

- 3) Faculté d'adapter les dimensions du joint ainsi que son étanchéité à température élevée.

- 4) Propriétés anti-corrosives du joint, au moins égales à celles du graphite.

- 5) Economie dans le matériau de soudure, de façon à réduire l'absorption de neutrons.

Des essais ont été effectués avec différents matériaux de collage ou de brasage, mais aucune ne remplissait les conditions requises. Quelques rapports étrangers ont proposé des matériaux de brasage tels que le zirconium, le titane et le rhénium, mais ces métaux sont très oxydables, ce qui rend l'opération de brasage très délicate et pratiquement inapplicable à l'échelle industrielle.

Les auteurs ont développé un nouveau procédé de jonction, utilisant un alliage de Fe-Ni-Ti, que peut être mis en pâte, forme très pratique en comparaison avec les ciments et autres métaux de brasage utilisés dans les procédés connus jusqu'à présent. Les nouveaux matériaux de brasage satisfont à presque toutes les conditions énumérées plus haut, et permettent l'application de différents procédés de jonction, tels que brasage par induction à haute fréquence, soit dans le vide, soit dans une atmosphère de gaz inerte, le brasage par résistance, et le brasage à l'arc de tungstène protégé par un inerte.

Depuis 1959, l'Université de Tokyo, l'Institut Japonais de Recherches Nucléaires, Tokai Electrode Mfg. Co. et Nippon Carbon Co. ont coopéré dans ce projet pour trouver les matériaux et les procédés de brasage. JAERI est propriétaire des brevets au Japon, en France, en Allemagne de l'Ouest, en Angleterre et aux U. S. A.

2. Matériaux de soudure

La composition chimique des matériaux de brasage trouvés par les auteurs est donnée dans la TABLE 3.

L'alliage Fe-36% Ni a un coefficient d'expansion thermique très petit, comparable à celui du graphite, comme le montre la Fig. 3. Cet alliage est généralement connu sous le nom de Invar. Les auteurs ont modifié cet alliage pour l'utiliser dans le brasage du graphite en lui ajoutant du titane en vue d'augmenter les propriétés

d'adhésion intime du matériau de brasage sur la surface du graphite. Le résultat, alliage de Fe-Ni-Ti, possède de bonnes qualités d'adhésion sur le graphite et à un faible coefficient d'expansion thermique à des températures élevés.

Un autre matériau de brasage trouvé par les auteurs, est une pâte de brasage, obtenue en mélangeant des métaux pure mis en poudre, et en utilisant comme liant un composé organique tel que le styrène. L'avantage de cette pâte réside dans la facilité avec laquelle on peut réaliser n'importe quelle sorte de composé destiné à des fins particulières, et en ayant ainsi un matériau de brasage à plusieurs emplois. Durant l'opération de brasage avec cette pâte, le liant organique se décompose à la chaleur et s'évapore, laissant peu de carbone résiduel. Le styrène ayant une structure moléculaire libre de tout oxygène ne peut affecter l'opération par l'oxydation.

La **Photo. 8** montre la radiographie (rayons X) d'un joint typique brasé par induction à haute fréquence, joint solide pénétrant dans le graphite. La **TABLE 8** donne les résultats d'essais de traction effectués sur le joint à des températures élevées. Les résultats d'essais de flexion sur des joints obtenus par brasage Tig sont présentés dans la **TABLE 9** (Les détails du brasage Tig sont exposés dans le paragraphe suivant.)

On a dit que le joint brasé, deviendrait cassant par suite de formation de carbure, lorsqu'on l'utiliserait à des températures élevées. Les auteurs ont entrepris des essais de longue durée à 600 degrés C. Les spécimens brasés ont été scellés dans des tubes de silice sous vide, pour la protection du graphite contre l'oxydation pendant les essais, et maintenus pendant 100 et 500 heures à 600 degrés dans un four électrique. Après ces essais, des examens de dureté et de structure métallographique (diffraction rayons X et micrographie) ont été effectués. Les résultats des tests de dureté par la méthode vickers sont donnés dans la **TABLE 11**. Le micrographe, montré dans la **Photo. 26**, révèle du carbone libre de dendrite dans les spécimens après brasage. Ce carbone libre est dû à la présence de nickel dans le matériau de brasage qui provoque la décomposition du carbure dans le joint. Après une station de 100 heures à 600 degrés le carbone libre augmenta à cause de la décomposition du carbure, et la dureté des joints brasés aviat diminué, comme il est montré dans la **TABLE 11**. Ceci a été confirmé par diffraction à rayons X. Ensuite, après 500 heures à 600 degrés, le carbone dendritique se transforma en carbone sphérique, avec augmentation de dureté du joint brasé. Ceci pourrait suffire à prouver que le joint n'est pas cassant. Les études citées ci-dessus ont permis de fixer la température de brasage à 1,300-1,400 degrés, ce qui n'est pas trop élevé pour des applications industrielles; de plus, la température à laquelle on peut utiliser le joint brasé est de 500-1,000 degrés, donc excellents pour utilisation dans un réacteur.

3. Procédés de brasage

En utilisant les matériaux de brasage Fe-Ni-Ti, la jonction du graphite peut être effectuée par différents procédés tels que; 1) brasage par induction à haute fréquence, 2) brasage ("Tig") à l'arc de tungstène protégé par gaz inerte, et 3) brasage par résistance. Un four de brasage par induction spécialement dessiné pour le brasage sous vide ou dans une atmosphère de gaz inerte, a été construit. La **Photo. 10** montre ce four ds brasage et la **Photo. 12** et **13**, des exemples typiques de joints graphite-graphite et graphite-métal exécutés avec ce procédé.

Les auteurs ont également mis au point un procédé de brasage Tig an utilisant un remplisseur d'alliage Fe-Ni-Ti. Ce procédé est pratique pour les assemblages sur place ou pour la fabrication à grande échelle.

Les meilleures conditions pour ce brasage sont exposées dans la **TABLE 5**, et des exemples typiques d'articles obtenus par ce procédé sont montrés sur la **Photo. 14**.

En plus de ces procédés les auteurs ont mis au point un procédé de brasage par résistance. Ce procédé convient parfaitement à la production en série de formes simples et identiques.

On a aussi développé d'autres techniques telles que le renforcement des structures du graphite par dépôt de perles et brasage Tig double. Le premier procédé consiste à renforcer le graphite, cassant, par nature, à l'aide de perles de renforcement déposées sur sa surface. Le second procédé consiste à déposer d'abord, à l'arc, un film de titane, sur lequel un deuxième passage permet de déposer des perles d'alliage de Fe-Ni. Cette méthode présente l'avantage d'être très résistante à la corrosion.

4. Jonction de bouts métalliques aux radiateurs électriques SiC

Dans les essais exécutés à l'intérieur de la pile, il est souvent nécessaire de maintenir les spécimens soumis à l'irradiation, à des températures élevées. Dans ces cas-là, les limites imposés aux matériaux des radiateurs électriques servant dans la pile découlent de l'espace utilisable dans la chambre d'essais, des températures dépassant 1,000 degrés et des difficultés dans le raccord des plombs du courant. Le radiateur généralement utilisé pour les expériences à l'intérieur d'un réacteur est un radiateur de nichrome protégé. Ce genre de radiateurs présente toutefois plusieurs désavantages:

- 1) Température maxima: 600 degrés C.
- 2) Impossibilité d'obtenir une densité élevée de courant.

Les auteurs ont considéré les possibilités d'utiliser le SiC comme matériau du radiateur, puisqu'il permet à la fois des températures élevées et une densité élevée de courant, rendant possible, en conséquence, l'utilisation de voltage élevé et de courant faible en même temps. Dans le passé, un facteur limitant son application était la température aux raccords du radiateur, qui était maintenue à 200 degrés à cause des particularités mécaniques. Les auteurs ont trouvé un nouveau procédé par lequel des raccords de titane peuvent être joints aux radiateurs SiC avec du graphite jouant le rôle de liant. On utilise le titane parce qu'il est très résistant à la chaleur et à la corrosion, et que, d'autre part, il se fond bien avec le matériau de brasage Fe-Ni-Ti. Cependant, un radiateur SiC ne peut être directement joint aux raccords de titane à cause de la différence de coefficient d'expansion thermique à température élevée. Cette difficulté a été résolue en utilisant le graphite comme matériau de raccord. En premier lieu, le radiateur SiC est joint au lien de graphite à l'aide d'une pâte de Fe-Ni-Ti à 1,400 degrés, puis le lien est joint au raccord de titane à 1,150 degrés avec une pâte de brasage de Fe-Ni-Ti, de composition chimique légèrement différente.

La Fig. 31 montre les dessins parfaits du joint SiC-graphite-titane, et la Photo. 30, le radiateur SiC complet pour essais en réacteur. Ce radiateur peut supporter 1,000 degrés C pendant de longues périodes, en atmosphère d'hélium.

Reconnaissance Les auteurs tiennent à exprimer leurs remerciements aux Dr. H. KIHARA et Dr. Z. SAWAI, Professeurs à l'Université de Tokyo, ainsi qu'au Dr. E. NISHIBORI, Directeur, Prédécent, Chargé de l'Ingénieur de Nucléaire à l'Institute de Recherches Nucléaires, de Japon, pour leurs conseils au sujet de cette étude.

1. 序 論

黒鉛材料は、従来は製鋼、精錬用電気炉などの電極、金属溶解用つばなどに使われ、その用途はそれほど広くなかったが、最近、良質で密な黒鉛材料、さらには不透過性黒鉛の開発が進み、それぞれの工業分野でひろく使用されるに至った。すなわち、化学工業における強酸または強アルカリ反応塔の構造材料、熱交換器など金属材料では使用できない分野において重用されるようになった。とくに、原子炉において黒鉛は中性子減速材料として広く使用されていることはここにあらためて述べるまでもない。また最近では不透過性黒鉛を用いて燃料要素のキャンニングをおこなう試みも注目されている。

このように原子炉において黒鉛は構造材料として多量使用されるが、黒鉛がもろい材料であることが構造設計上の隘路となっている。さらに黒鉛材料の完全な接合は最近まで困難視され、黒鉛材料を接着する技術は黒鉛構造の成形を容易にするために、早急に開発される必要があった。黒鉛継手の満たすべき条件は、黒鉛自体のすぐれた特性を生かす必要があるのではなかむずかしいが、その主な条件はつぎのようなものである。

1) 原子炉用としては、中性子経済上中性子吸収断面積が小さいか、ごく少量のろう材で接着が可能であることが必要である。黒鉛の中性子吸収断面積はきわめて小さく 3.2 mb 程度であるので、これに匹敵するろう材を得ることはおよそ不可能であろう。そのため、できるかぎり中性子吸収断面積の小さいろう材を用いて、最少量のろう材で接着できることが必要となる。

2) リーク・タイトな接着ができなければならない。不透過性黒鉛を使用して、黒鉛を燃料要素のキャンニング材料とする場合、燃料を封入後、エンド・シールをすることが必要となる。この場合は、当然不透過性をそこなわないリーク・タイトな接着が要求される。

3) 耐食性が良好であること。黒鉛は金属と比較するといちじるしく耐食性のよい特性を有し、この耐食性を生かして化学工業の機器に使用される場合が多い。黒鉛の耐食性を有効に生かすためには、その接着部の耐食性はできるだけ良好であることが望ましい。

とくに高温にさらされる部分は高温における耐食性が要求される。

4) 接着強度が 2 kg/mm^2 以上であること。黒鉛材料の強度は常温において、高密度黒鉛の場合、ほぼ 2 kg/mm^2 程度である。常温においてこの程度の接着強度は容易に得られる。しかし、黒鉛は金属と異なり、高温において強度は増加する傾向を有している。このため、高温における接着強度が十分保持されねばならない。とくに黒鉛の優れた高温における安定性を構造設計に取り入れるときは高温におけるろう材の接着強度はきわめて重要な条件である。

5) 黒鉛の熱膨張係数はきわめて小さい。とくに高温における熱膨張係数の増加は小さい (1.8 (常温) ~ 4.4 (高温) $\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)¹⁾。一般の金属および合金の熱膨張係数は一般に黒鉛の約 10 倍であり、かつ高温においては急激に熱膨張係数は大きくなる傾向がある。このためろう材に金属を使用する場合には、熱膨張係数のできるだけ小さなろう材を用いることが望ましい。とくに熱サイクルをうける構造の継手ではこのことは重要である。

6) 接合方法が簡便で量産に適すること。接合方法が簡便であることは複雑な構造または大きな構造の接合において望ましい。また量産に適した方法による接合が必要である。黒鉛材料は价格的にステンレス鋼と匹敵するが、必ずしも高価な材料ではないので、高級なろう材または接合方法では、経済性の観点から従来使用されている諸種のセメント、ペーストと取りかわることはむずかしい。

7) 寸法精度が正確に得られること。最近の構造ではとくに寸法精度を厳しく要求されることが多い。このため、できれば一工程で成形することが必要である。

以上述べたように黒鉛特有の特性を満足せしめて、黒鉛材料の接合の研究が進められなければならない。このために必要な開発研究上の課題は、1) ろう材の開発、2) 接合法の開発、および 3) 継手設計の 3つと考えられて研究が重点的に進められた。

その結果、Fe-Ni-Ti 系の新しいろう材が黒鉛材料の接合にきわめてすぐれていることが明らかとなり、さらにこの種のろう材を、線、板の形状ばかりでな

く粉末化したろう材を、バインダとして有機高分子材料を使用してペースト化することに成功した。このペースト状ろう材は作業性が高く、用途に応じて容易に組成をかえることができ、きわめて優れた特色のあるろう材である。

また、接合法の開発については、真空またはアルゴン雰囲気における高周波ろう付法、イナート・ガス・シールド・アークろう付法（略称 Tig ろう付法）、抵

抗ろう付法について研究が進められ、それぞれ満足すべき成果が得られた。さらに、黒鉛材料相互の接合ばかりでなく、黒鉛—金属継手の開発、SiC—金属継手の開発にみるべき成果を得た。

本開発研究成果については、付表に示すように、国内特許ばかりでなく、海外特許を取得または手続き中である。

2. 海外における研究

黒鉛材料を各種の原子炉の構造に使用しようとする試みは海外各国においても進められている。その一例として、液体金属をクーラントとして使用する熱交換器に黒鉛材料を構成材料として使用することが考えられた。この場合、接合に使用されたろう材はニッケル、鉄、モリブデン、レニウム、珪素などの純金属のほか、珪素化モリブデン、炭化クロムまたはアルミナを用いる試みがなされている²⁾。これら金属の中で鉄、モリブデンおよび珪素は高温で黒鉛と接触すると不安定であるといわれる。またニッケルと珪素化モリブデンは溶解した錫に溶解する。レニウムは錫に対しては安定である。珪素化モリブデンと炭化クロムは溶解したビスマスに安定である、と報告されている。これらのろう材による黒鉛継手の接合の例を Photo. 1 と Photo. 2 に示す。

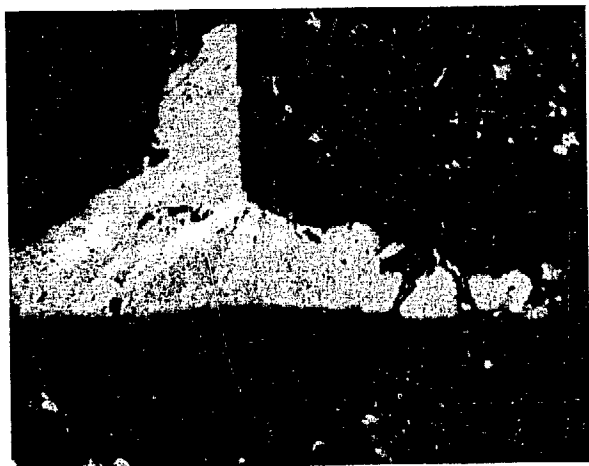


Photo. 1 Graphite bonded with crome carbide braze

実用金属ろう材による黒鉛の接合としてはチタンを含む Cu-Ag 共晶合金ろうを用いる方法がイギリスで開発された³⁾。ろう材のチタンの含有量は 3, 5, 8 および 12% である。ろう付の方法は、950°C で $\sim 10^{-8}$ mm Hg 程度のアルゴン雰囲気中で真空を保持してろう付をおこなう。黒鉛と金属、黒鉛とセラミックの接合に応用し、Ni-Co-Fe 合金と黒鉛を接合した例がある。また、イギリスでは黒鉛が高温で安定である特性を生かすために、さらに高温のろう材が開発されたが、1000°C 以上で使用できるろう材としてジルコニウム、チタンおよびニオブが研究された。これらのろう材によるろう付温度は 1800°C で以上である。そのため、加熱は高周波誘導加熱もしくは直接通電加熱によらねばならないが、いずれにしても 1800°C 以上の高温にすることは技術的にかなり困難である。しかもこれらのろう材は強酸化性を有すること、かつまた高価であることが大きな欠点であると考えられる。

イギリスを中心として開発計画中であるドラゴン・プロジェクトでは燃料要素のさやに黒鉛を使用することを考えている。その際、金属と黒鉛の継手によるエンド・キャップを考えている。Photo. 3 はそのろう付部を示すものでろう材はチタンを用いている⁴⁾。

オークリッジ研究所（アメリカ）において黒鉛-黒鉛、黒鉛-金属の接合法の開発が進められたが、開発されたろう材は次の 2 種類である⁵⁾。

1) 48 wt. % Ti-48 wt. % Zr-4 wt. % Be 合金ろう材一般目的用で高温で耐食、耐熱性がよいろう材といわれている。ろう付温度は報告されていないが、おそらく、1800°C 以上であろう。このため、ろう材の

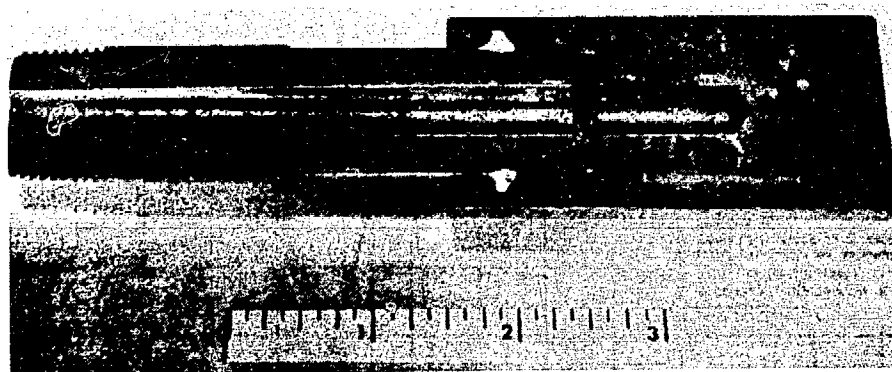


Photo. 2 Pipe joint bonded with Ni-Re brazing alloy

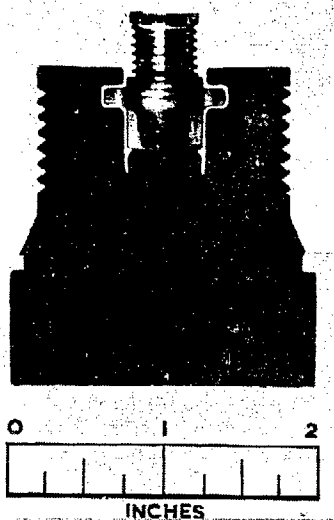


Photo. 3 Section of metal and cap of graphite seathed fuel element on Dragon project

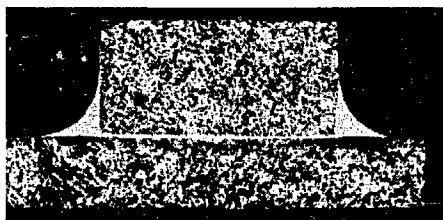
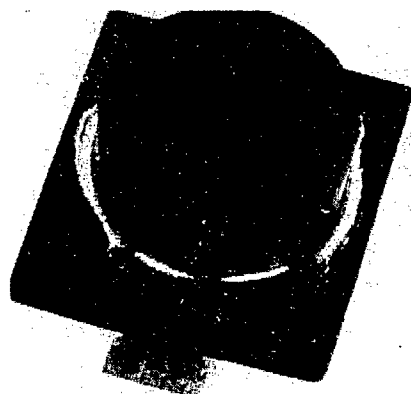


Photo. 4 Graphite pipe-to-plate joint brazed with 48 wt. % Ti-48 wt. % Zr-4 wt. % Be alloy

強い酸化性とともに実用上問題があると考えられる。

Photo. 4 は同ろう材による管と板の継手の例と継手の断面を示す。

2) 70 wt. % Au-20 wt. % Ni-10 wt. % Ta 合金, 60 wt. % Au-10 wt. % Ni-30 wt. % Ta 合金および 35 wt. % Au-35 wt. % Ni-30 wt. % Mo 合金ろう材

この種のろう材は 82 wt. % Au-18 wt. % Ni 合金の融点が 950°C で低いのに着目し, 同合金を基礎として開発された黒鉛材料の接合用ろう材である。ろう付温度は 1300°C 前後で実用性は高い。

以上は海外における研究の状況であるが, 必ずしも実用性の高い接合法またはろう材が開発されたとはいえないのが現状である。

3. ろう材の開発

3.1 ろう材のぬれに関する研究

ろう付性を決定する因子は一般にろう材の被接合母材に対するぬれと流れの2因子とされている。黒鉛材料は金属と異なり、この2因子に加えてろう材と黒鉛との高温における反応による炭化度と炭化物の密性が問題となる。このため、ろう材のぬれに関する研究は新しいろう材の開発の基礎として重要である。本開発研究ではぬれ試験装置をとくに試作した。Photo. 5は試作したぬれ試験装置の写真、Fig. 1はその系統図、Fig. 2はテスト部の詳細を示す。

本装置はテスト部において、黒鉛板上に開発するろう材の試料をおき、石英ベルジュアにより雰囲気気を密閉し、出力5kW、20kCの高周波発振器により試料

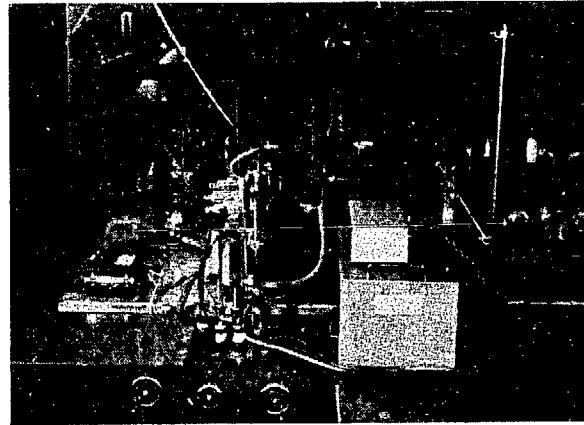
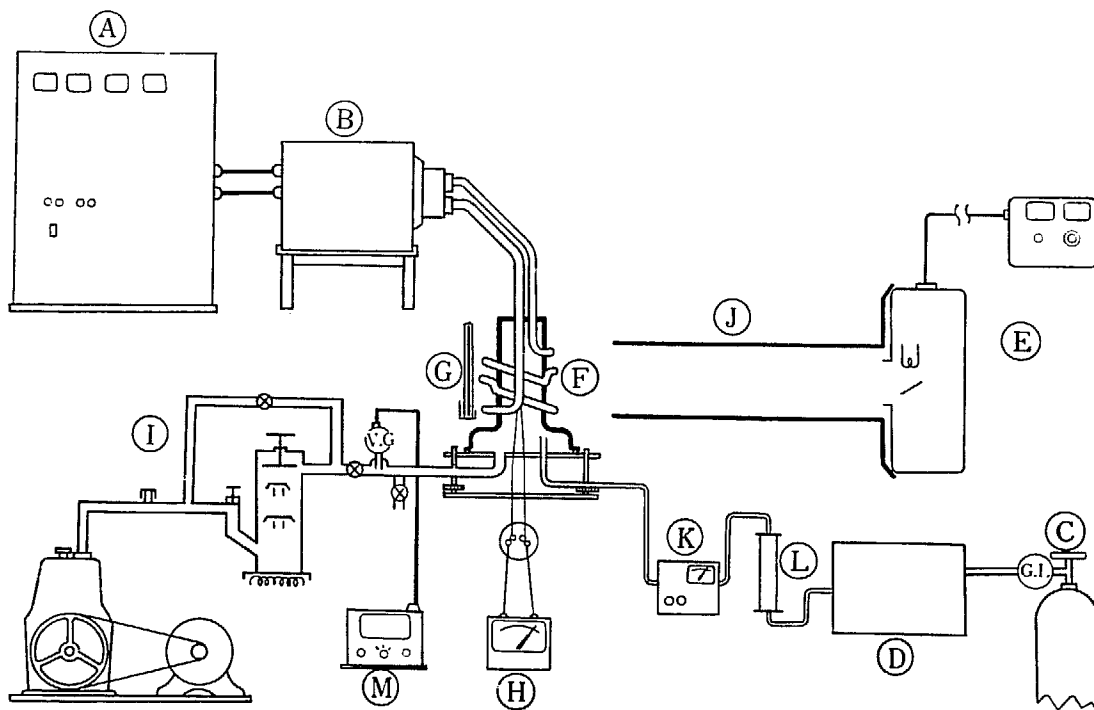


Photo. 5 Apparatus for wettability test

を加熱溶解して黒鉛板上のぬれを観察する。加熱はベルジュア内においた黒鉛発熱体により加熱する2次加熱方式をとった。この方法は発熱効率を上げ、高温が



- | | |
|---|---------------------------------|
| A; High-frequency induction generator | B; Pyrometer |
| B; Current transformer | I; Vacuum system |
| C; H ₂ gas bonbe | J; Lead shield |
| D; H ₂ gas purification system | K; Dew point meter |
| E; X-ray source | L; H ₂ gasflow meter |
| F; Test section | M; Vacuum gauge |
| G; X-ray film cassette | |

Fig. 1 Apparatus for wettability test

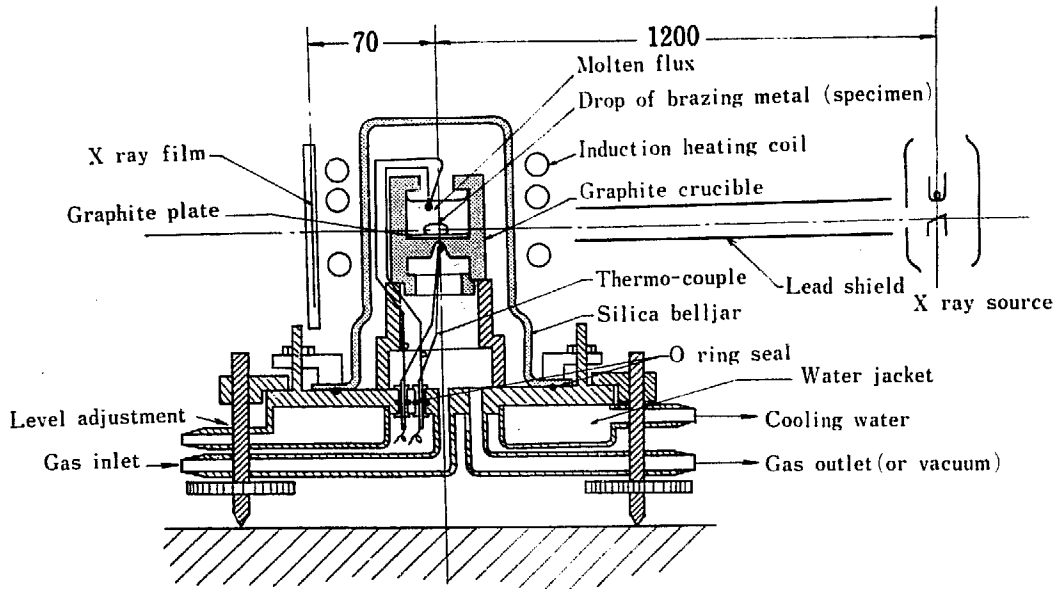


Fig. 2 Test section of apparatus for wettability test

容易に、しかも温度分布も均一にうることができる特徴がある。本装置では最高 1600°C の高温でぬれ試験をおこなうことができる（適当な断熱材を使用して熱遮蔽を施せば、さらに高温に保持することができる）。なお、石英ベルジュアは真空 (5×10^{-4} mmHg), 水素およびアルゴン雰囲気で行うことが可能である。

ぬれ試験条件およびその試験の結果を TABLE 1 に示す。

TABLE 1 Results of wettability test in vacuum

Brazing metals or alloys	Pure titanium	Pure zirconium	Pure nickel	36 w/o Ni-Fe alloy	45 w/o Ni-Fe alloy
Vacuum (mmHg)	1×10^{-1}	5×10^{-3}	5×10^{-3}	5×10^{-3}	5×10^{-3}
Testing temp. (°C)	1200	1860	1300	1320	1340
Testing results	Both wettability and flow are excellent.		Wettability is good, but flow is no good.		

チタンおよびジルコニウムのぬれはきわめてよく、黒鉛の孔隙に滲透する。チタンは高真空では蒸発するので真空ろう付はおこないにくい、ろう付温度は融点が黒鉛との接触でいちじるしく低下し、1150°C でチタンが融着することがかわった。ジルコニウムは融点の低下はみられず、ジルコニウムの炭化物はもろいので、ろう材として実用性が乏しい。Fe-Ni 系合金のぬれはチタンに比べて良好とはいえないが、融点が 1300°C 前後で、かつ黒鉛との接合部はもろくならない。これらぬれ試験の結果のぬれの状態を Photo. 6

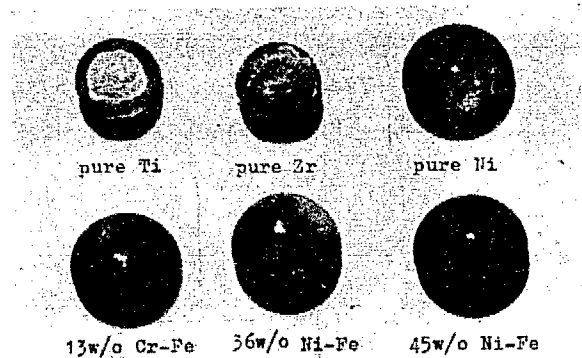


Photo. 6 Results of wettability test

TABLE 2 Melting temperature and thermal expansion coefficient of materials

Materials	Melting temperature (°C)	Thermal expansion coefficient $\times 10^{-6}$ 1°C (20~100°C)
Graphite	3900 (Sublimation)	2~3
Aluminium	660	23.9
Copper	1082	17.7
Steel	1530	10.5
Fe-36% Ni alloy (Invar)	1495	0.8
Quartz	—	0.5
Molybdenum	2620	4.9
Stainless steel (18-8)	1450	18.5
Tungsten	3370	4.3
Titanium	1800	5.1
Zirconium	1857	3.3

に、黒鉛とろう材の接合断面を Photo. 7 に示す。ろう付の条件としてはろう材の流れおよび熱膨張係数は重要な因子であるが、ろう材の流れは黒鉛が活性であ

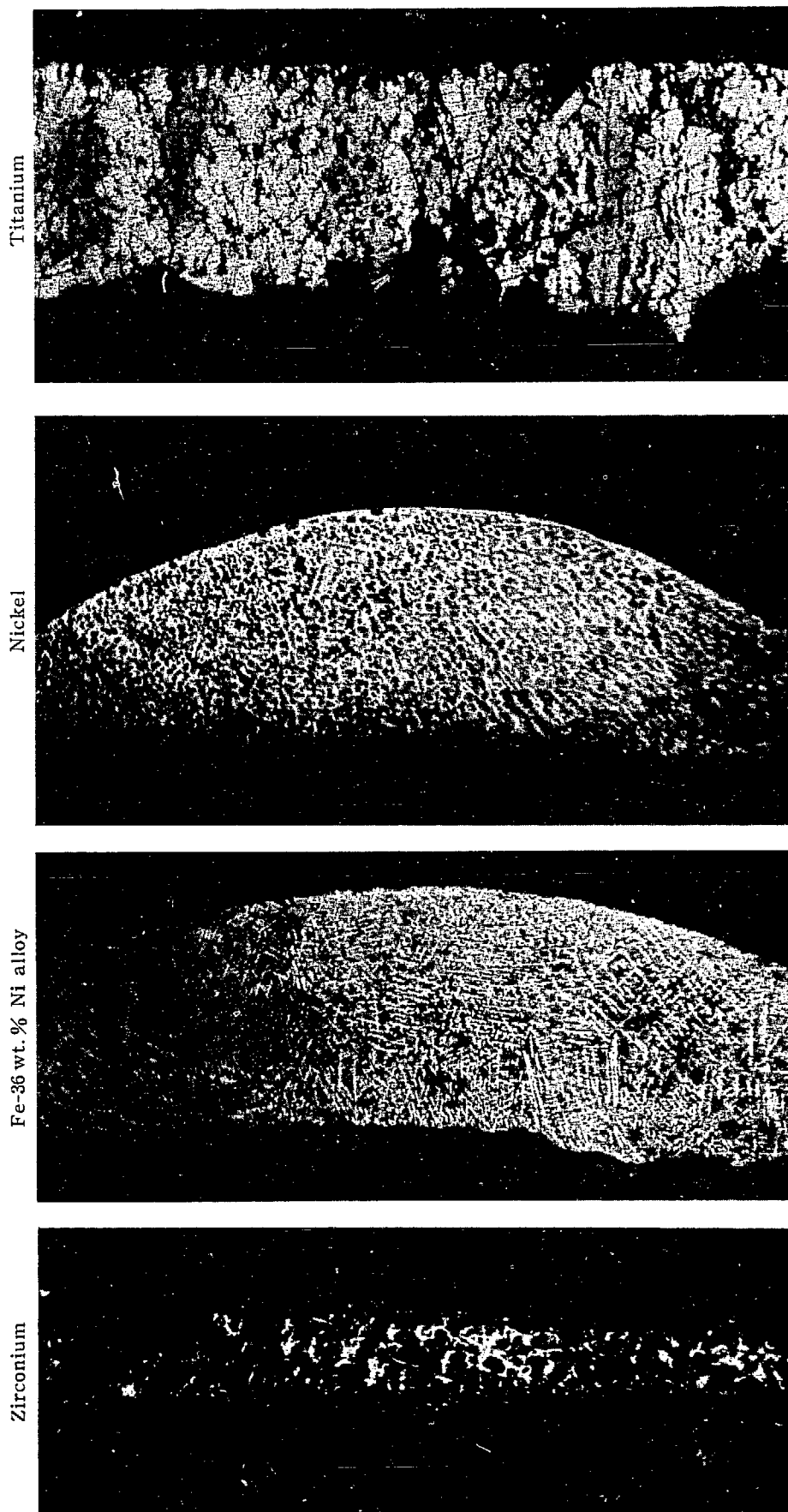


Photo. 7 Results of wettability test

るため、ろう材の化学的変化により実験的な判定は困難である。熱膨張係数は TABLE 2 に示すように、黒鉛の熱膨張係数がきわめて小さいのに比較すると、チタン、ジルコニウムは若干大きい。モリブデン、タングステンは熱膨張係数は小さいが、ぬれ試験の結果では、それらの融点は高く、かつ炭化物はきわめてもろく、ろう材としての実用性は少ないことが明らかとなった。

3.2 Fe-Ni-Ti 系ろう材の開発

基礎的ぬれ試験を進めた結果、Fe-Ni 系合金で、著名なインバー合金 (Fe-36 wt. % Ni 合金) の熱膨張係数が小さいことが判明した (TABLE 2 参照)^{6,7)}。同合金は Fig. 3 および Fig. 4 に示したように、低温において

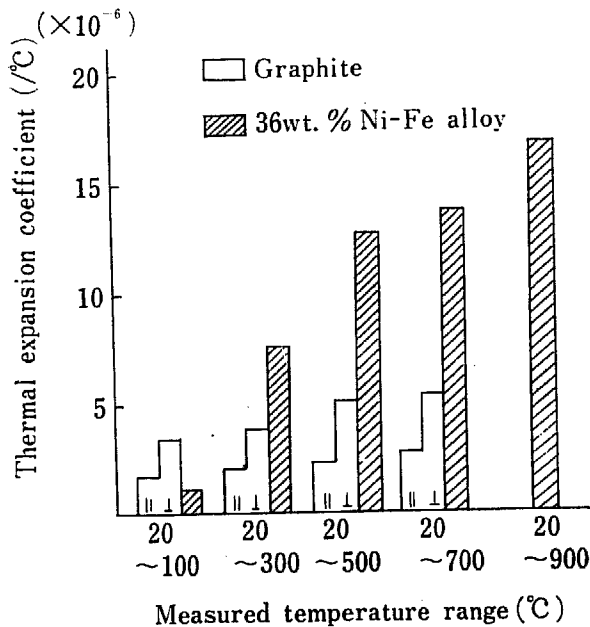


Fig. 3 Comparison of thermal expansion coefficient of graphite and invar

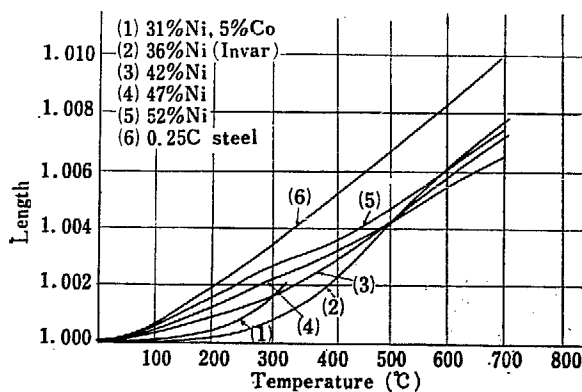


Fig. 4 Thermal expansion of Fe-Ni alloy

は黒鉛の熱膨張より小さいが、高温においてははしだいに大きくなり、黒鉛の熱膨張より相当大きくなるが、他の金属または合金に比較すればその増加の傾向は小さい。さらに、実際に同合金を黒鉛の接合用ろう材として使用する場合は、黒鉛とろう材は反応し、炭化物をつくるか、または炭素が固溶するので、接合部のろう材の熱膨張係数はかなり小さくなる傾向を有している。

筆者らは Fe-Ni 合金をろう材の主成分として、黒鉛に対するぬれを改善するためチタンを添加することを考え、新しい黒鉛材料接合用ろう材を開発し、TABLE 3 に示すような成分の新合金ろう材を發明した。

TABLE 3 Chemical composition of brazing materials

Element	Ni	Ti	Fe
Weight (%)	30-50	0-20	rest

同ろう材による黒鉛材料の接合性はきわめて良好で、耐熱性もよい。しかし、これらの合金は、実用上、使用目的に応じて適当な配合成分のろう材を任意に作成することは困難であり、さらに、板および線状の合金ろう材は現場作業性に乏しく、複雑な形体の黒鉛構成物の成形にはかなり使用しにくい。このため、筆者らは純金属粉末を使用目的に応じて任意の量に混合し、さらに混合粉末をバインダによって粘性をもたせ、いわゆるペースト化したペーストろう材を開発した。ペーストろう材を使用する場合、きわめて複雑な黒鉛構造物でも容易に接合作業ができ、接着性も良好である。

ペーストろう材は、ろう付温度まで加熱される中間の過程でバインダ成分は熱分解して蒸発し、混合粉末金属ろう材によってろう付がおこなわれる。筆者らは、バインダとしてスチロール、メタルメタアクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、キシレンホルムアルデヒドなど、粘度の調整しやすい粘着性有機高分子を実験的に種々検討した結果、スチロールがもっともすぐれたバインダであることが明らかになった。

ろう材として任意に配合した純金属の混合粉末は、黒鉛接合対称の形状などに応じ、混合粉末重量 10 に対してスチロール 1~10 の割合で混合してペースト化する。スチロールは市販ポリスチロール 80 wt. %, モノマー 20 wt. % の割合で常温で粘度 80 ポアズに調合したものを使用する。バインダとしてのスチロールの特徴は、熱分解に際して残留炭素が少ないこと、またスチロールの分子構造中に酸素をもたず、ろう材の酸

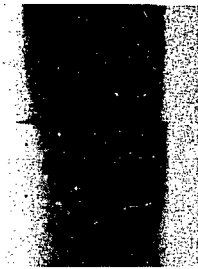


Photo. 8 X-ray radiograph of brazed joint

化する傾向が少ない点ですぐれている。

Photo. 8 は、筆者らの発明によるろう材を用いて接合した黒鉛材料の継手のX線透過写真であるが、ろう材がよく黒鉛母材の空隙に滲透していることが明瞭に示されている。

4. ろう付法の開発

4.1 真空ろう付法

真空ろう付法の基礎的研究を進め、かつ小規模の実用性試験をおこなうに必要な可変雰囲気ろう付炉を試作した。Fig. 5 に装置のスケマティックな図を、Photo. 9 に同装置の全容を写真で示す。

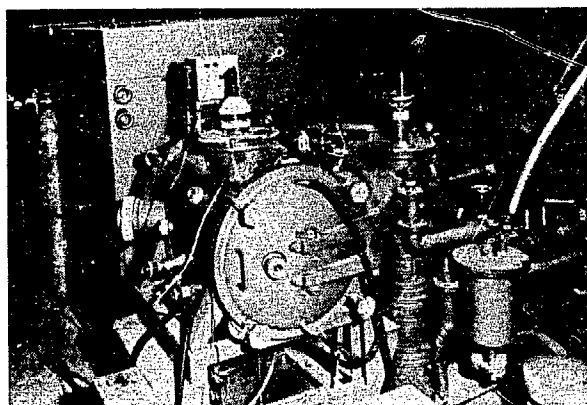


Photo. 9 Vacuum brazing furnace (experimental)

炉本体は円筒横型でその寸法は内径 500 mm, 長さ 800 mm, 18-8 ステンレス鋼でつくり、外套および扉は水冷ジャケットにより冷却するようにした。真空はロータリ・ポンプ、油拡散ポンプおよび油拡散噴射ポンプにより真空度 5×10^{-6} mmHg に 30 分以内に到達し、動作真空度はガス放出の大きな場合でも 5×10^{-4} mmHg に保持できるように大容量のポンプを設備した。また、任意の真空度を保持することができるように、ニードル・バルブを通じてアルゴンガスを注入できるようにした。なお、雰囲気露点を変化せしめるため、ガス導入バルブをつけ、バイパスにガス精製系および直読み式露点指示計を付加できるようにした。真空計はピラニ・ゲージ、電離真空計に加えてアルファトロン・ゲージを付属せしめた。各真空計は各種の雰囲気ガスについてマクレオド・ゲージにより、それぞれあらかじめ校正して、雰囲気ガス圧を正確に保持することにした。

試験体の加熱は炉体内に内蔵する高周波加熱コイルにより $2,000^{\circ}\text{C}$ まで加熱できるようにした。高周波発振装置の出力は 10 kW, サイクル数は 40 kC, 2 次側電圧は変圧器を通して 300 V 以下におさえた。温

度の測定は炉体に熱電対測温用ターミナルを 2 ヶ所とりつけ、 $1,600^{\circ}\text{C}$ までは白金-白金ロジウム熱電対により、また、 $2,000^{\circ}\text{C}$ まではイリジウム-イリジウム・ロジウム熱電対により測定することにした。また炉体に数ヶ所光温計による測温窓を設けた。

炉体の上部には 2 トンの圧力を加圧できるように加圧機構と圧力指示計をとりつけた。炉体の下部から、炉体内で回転および直線駆動ができるように駆動機構を組みこんである。同駆動機構により、真空炉体内において $1/4 \sim 4$ rpm の回転と $50 \sim 800$ mm/min の直線運動を連続的に可変せしめることができるようにした。

同炉の製作後、さらに中間工業的規模の黒鉛材料の成形を進める目的をもって、大型可変雰囲気炉の製作をおこなった。この大型炉では TABLE 4 に示すように、小型炉の製作および使用上の経験を生かして設計した高性能ろう付炉とした。同炉の写真を Photo. 10 に示す。同炉においては、Photo. 11 に示すような X,

TABLE 4 Specification of intermediate industrial brazing furnace

Bonding object	Section : Max. 200 mm ϕ or 140 \times 140 Length : 300~1000 mm
Heating process	High frequency induction heating, out-put power 30 kW, cycle 40 kC
Brazing temperature	600~2000 $^{\circ}\text{C}$, automatic temperature control at any temperatures (accuracy $\pm 1\%$)
Brazing atmosphere	Vacuum : $\sim 10^{-6}$ mmHg Gas atmosphere : Ar, He, H ₂ , N ₂ (1.25 kg/cm ² G $>$)

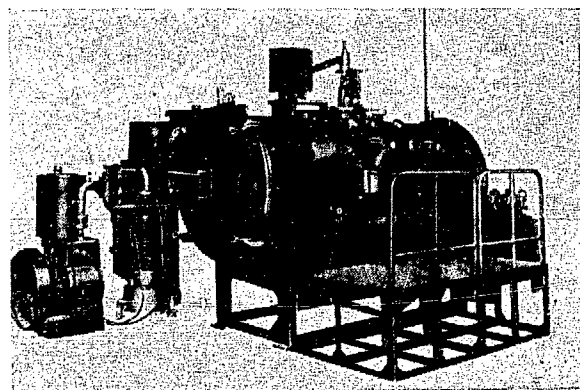
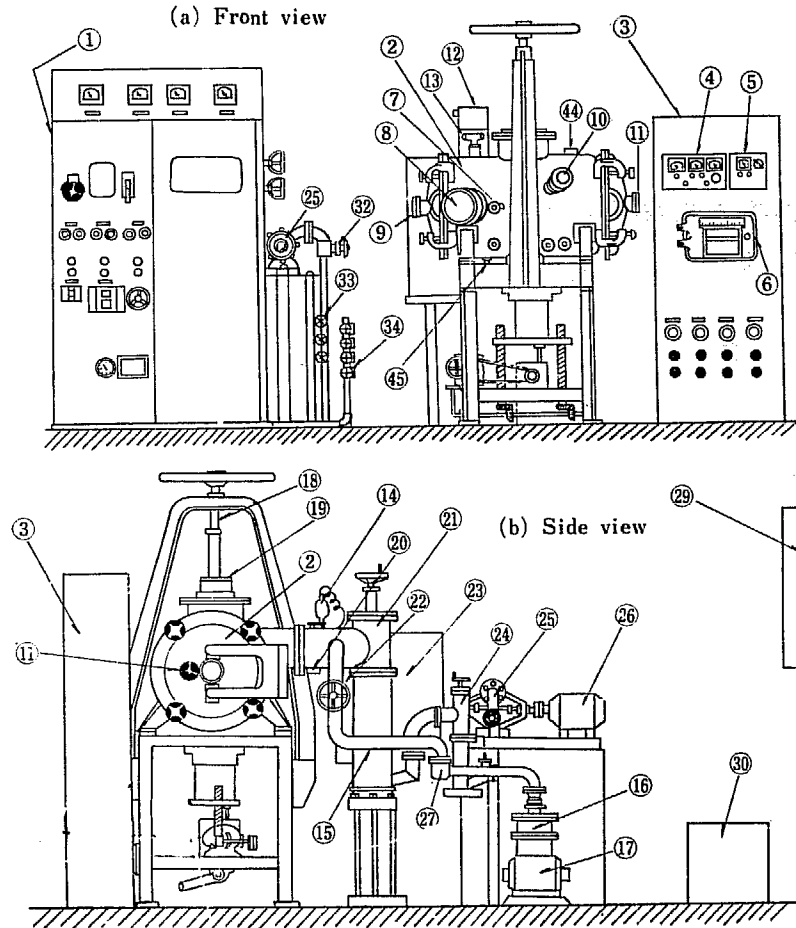


Photo. 10 Specially designed high frequency induction brazing furnace



- | | |
|--|---|
| 1: High frequency induction generator | 24: Oil diffusion ejector; 3'' |
| 2: Vacuum brazing furnace | 25: Pump, cooling water use; 60 l/min. |
| 3: Control panel | 26: Motor, cooling pump use; 2 HP |
| 4: Ionization vacuum gauge | 27: Trap |
| 5: Temperature control and record meter; Ir-Ir. Rh thermocouple, max. 2000°C | 28: Drive mechanism |
| 6-9: Window | 29: Power switch panel; 200V-100A, 100V-50A |
| 10: Window, optical pilometer use | 30: High frequency current filter |
| 11: Window | 31: Leak valve |
| 12: Induction coil | 32: Valve, water supply control |
| 13: Discharge gauge | 33-34: Valve, water cooling use |
| 14: Ionization gauge valve | 35: Water pit |
| 15: Exhaust pipe | 36: Water exhaust |
| 16: Oil rotary pump; 600 l/min. | 37: Water tank |
| 17: Motor, oil rotary pump use; 1 HP | 38: Water supply |
| 18: Press mechanism; max. load 2000 kg | 39: Needle valve, gas leak use |
| 19: Wilson's seal | 40: Leak valve |
| 20: Pirani gauge valve | 41: Water supply |
| 21: Oil diffusion pump; 8'', 1200 l/min. | 42: Water supply |
| 22: Vacuum valve | 43: Gases supply |
| 23: Current transformer | 44: Terminals, temperature measurement |
| | 45: Terminals, power supply; 1000A |

Fig. 5 Vacuum brazing furnace (experimental)

Y, Z 方向の自動送り機構を炉体内に内蔵せしめ、かつ、自動温度調節装置によるろう付温度の一定保持などいくつかの点の改良をおこなった。

Photo. 12 は高周波ろう付法により接合した黒鉛-黒

鉛継手を示し、Photo. 13 は同じく黒鉛-金属(チタン-銅)継手を示す。

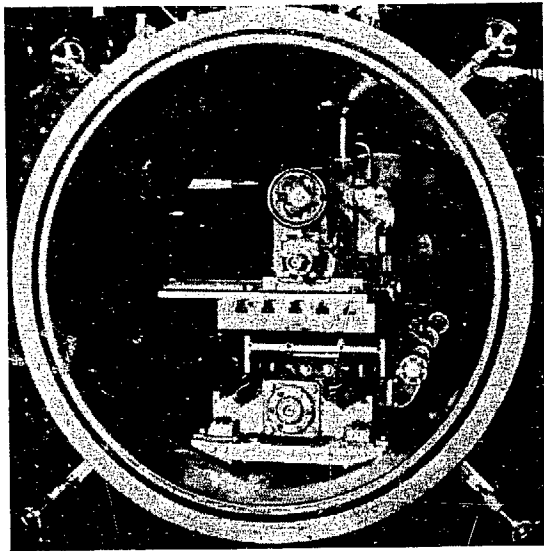


Photo. 11 Driving mechanism in vacuum brazing furnace

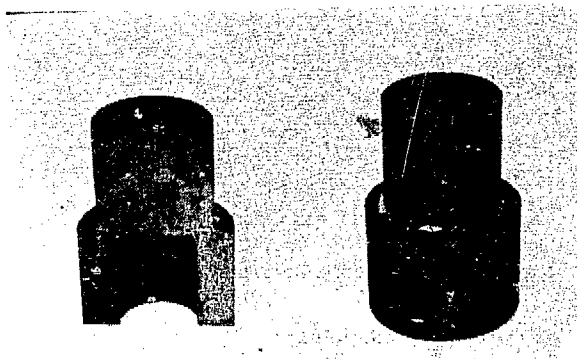


Photo. 12 Graphite-graphite joint by induction brazing

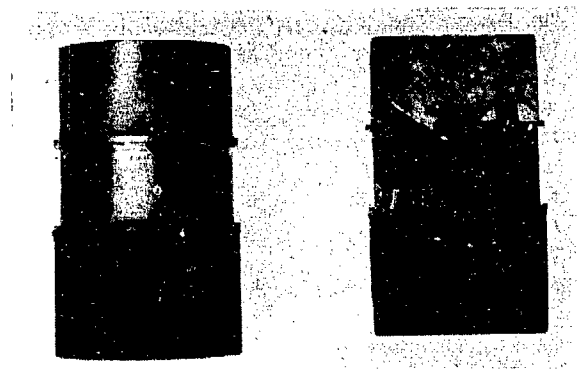


Photo. 13 Graphite-metal joint by induction brazing

4.2 イナートガス・シールド・アークろう付法 (Tig ろう付法)

4.2.1 Tig ろう付法の施工条件の確立

イナートガス雰囲気によるアーク溶接法は、アルミニウムなど酸化しやすい金属材料の溶接法として最近

いちじるしい発達をとげているが、同法を利用し、筆者らの発明によるろう材で黒鉛材料のろう付が可能である。同法の特徴は溶接機器が廉価で、かつ現場作業に適しており、さらに炉内ろう付法のように構造物の大きさの制限をうけることなく簡便に接合作業をおこなうことができる。

黒鉛継手のろう付条件を求めめるため、厚さ 10 mm の黒鉛板の突合せ継手をアークろう付して、アークろう付法の最適条件を求めた。TABLE 5 は求められた黒鉛のアークろう付法の最適条件である。このろう付条件は、用いるろう材の成分によって多少異なるがほぼ一定である。

TABLE 5 Optimum conditions for Tig brazing

Flow rate of shield argon gas	10~20 l/min
Brazing current	150 A (D.C.)
Type of joint	

Photo. 14 は、最適ろう付条件によって 36 wt. % Ni-Fe 合金ろう材によりろう付した黒鉛材料で、(a) は黒鉛管を突合せろう付したものであり、(b) は黒鉛管のエンド・シールをしたもの、(c) は突合せろう付した黒鉛板の写真である。

シールド・ガスは溶接用アルゴンを用いたが、ろう材によっては炭酸ガスまたは窒素を使用することも可能であると考えられる。ろう付電流は交流を用いる場合、アークが不安定であるので直流を用いる方がよい結果が得られた。継手の形状は開先の深さを浅く、開先角度を大きくとることが望ましく、またろう材は一般のろう付と同様できるだけ少量使用することが望ましい。ろう付部に外部より応力がかかるときは、継手の設計により、ろう付部の強度を保護する工夫がなされねばならない。

TABLE 6 に各種金属および合金ろう付を用いて黒鉛をろう付したときのろう付性を示す。

各種金属ろう材によるろう付の結果、高温 (500°C) において継手にき裂を生じないろう材は、36 wt. % Ni-Fe 合金ろう材のみであった。このことはろう付用アーク・トーチの改良によって、今後各種金属または合金ろう材においてさらに良好なろう付継手が得られる可能性はあるが、高温における耐用性については、36 wt. % Ni-Fe 合金ろう材が最も有望であると

←Copper

←Titanium

←Graphite

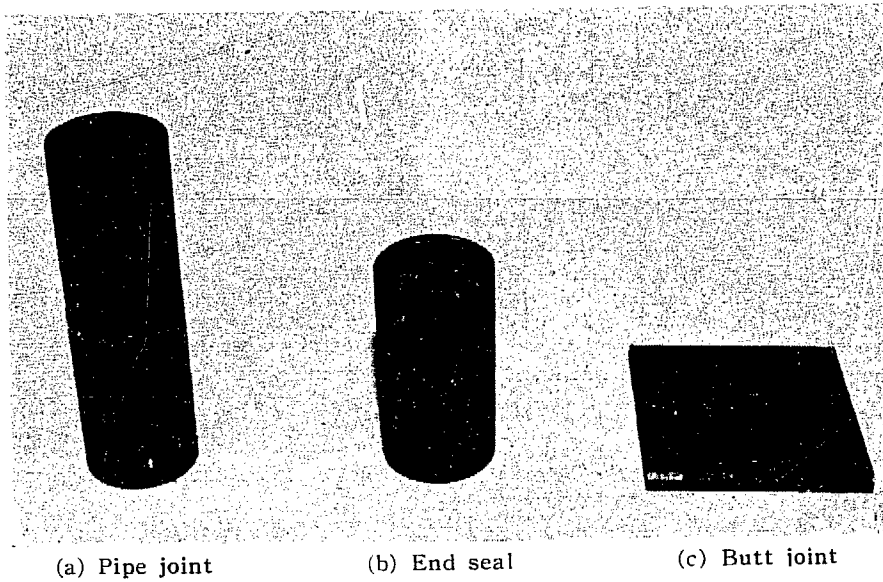


Photo. 14 Brazed joint by TIG brazing

TABLE 6 TIG brazing characteristics on several brazes

Brazes	Flow	Porosity	Appearance of bead	Cracking
Pure nickel	Good	Slightly	Good	No cracking at room temp. but cracking at 500°C
Pure titanium	Very good	No	Very good	Same with nickel
Pure zirconium	Good	No	Good	Cracking at room temp.
Pure molybdenum	Slightly good	Slightly	Slightly bad	Same with zirconium
Pure tungsten	Good	No	Slightly bad	Same with zirconium
36 wt. % Ni-Fe alloy	Good	Slightly	Good	No cracking at 500°C
45 wt. % Ni-Fe alloy	Good	Slightly	Good	No cracking at room temp. but cracking at 500°C

考えられる。

4.2.2 TIG ろう付法の大型製品への応用の限界

TIG ろう付法はきわめて簡便であり、現場での作業に適するが、大型製品への応用についてはいくつかの難点を有する。すなわち、

- 1) ろう付ビードが太いため、大型材料で熱膨脹係数の差が大きな効果を生ずる。
- 2) 黒鉛材料の熱伝導率が高いため、大型材料ではろう付ビードの冷却速度が速くなり、残留応力によるわれを生ずる。
- 3) 黒鉛材料の酸化性が高いため、過熱と空気接触によって酸化ぜい化域を生ずる。

これらの難点を解決するため、予熱、ろう付条件の改良、グローブ・ボックス内のろう付をおこなって大型材料についてのろう付限界を求めた。

Fig. 6 は黒鉛ブロックを加熱したときの 600°C における冷却速度を求めたものであるが、黒鉛ブロックの径の違いによって冷却速度は大きく変化する。この

ため、大径の黒鉛ブロックでは、ろう付後のビードにき裂を生ずることがある。Fig. 7 は黒鉛ブロックの冷却速度を小さくするため、いくつかの方法で予熱を施した後、ろう付を施工した場合の接合可能な限界を黒鉛ブロックの径において示したものである。TIG ろう付法を黒鉛材料に応用する場合、管類の接合ではほとんど大きさの限界はないが黒鉛ブロックではビードにき裂を生ずるか、ろう材のぬれを生じないことがある。

4.3 抵抗ろう付法

各種材料の接触面の電気抵抗を利用した抵抗溶接法は、各種材料の接合について広く実用化されている。黒鉛材料の接合についても、筆者らの開発したろう材を使用して黒鉛材料のろう付が可能である。抵抗ろう付法の特徴は、

- 1) ろう付時間が短く、作業効率が高い。
- 2) 熱効率が高い。

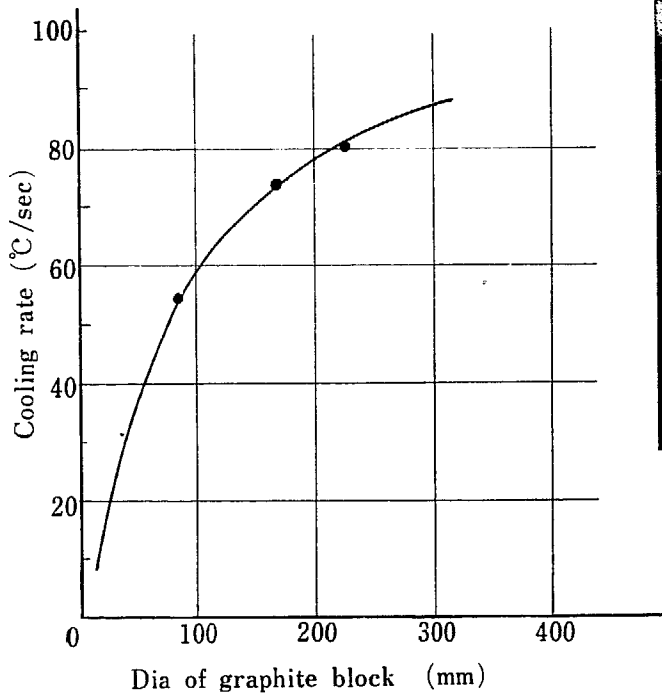


Fig. 6 Cooling rate of graphite block at 600°C after Tig brazing

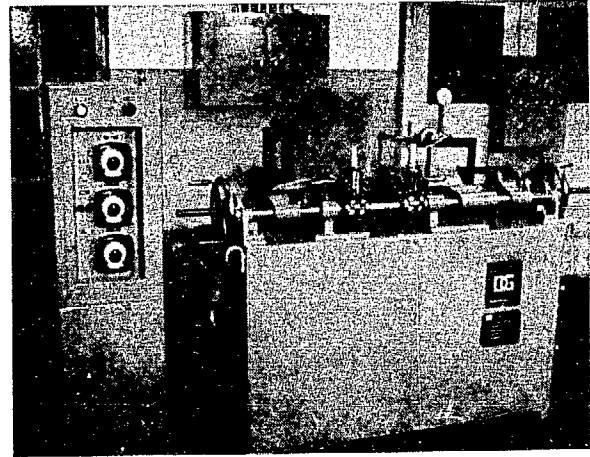


Photo. 15 Resistance brazing equipment

- 3) 比較的酸化が少ない。
- 4) 高温となる部分を局部的に限定できるので、組織を損わないのでよい。
- 5) 同一形状の製品の大量生産に適する。などである。

本ろう付法を開発するため、試作した抵抗ろう付装置を Photo. 15 に示し、その仕様の概要を

TABLE 7 に示す。

ろう付条件については、黒鉛材料の種類、形状、寸法によって異なるが 6.4 に電刷子の抵抗ろう付条件が示されている。

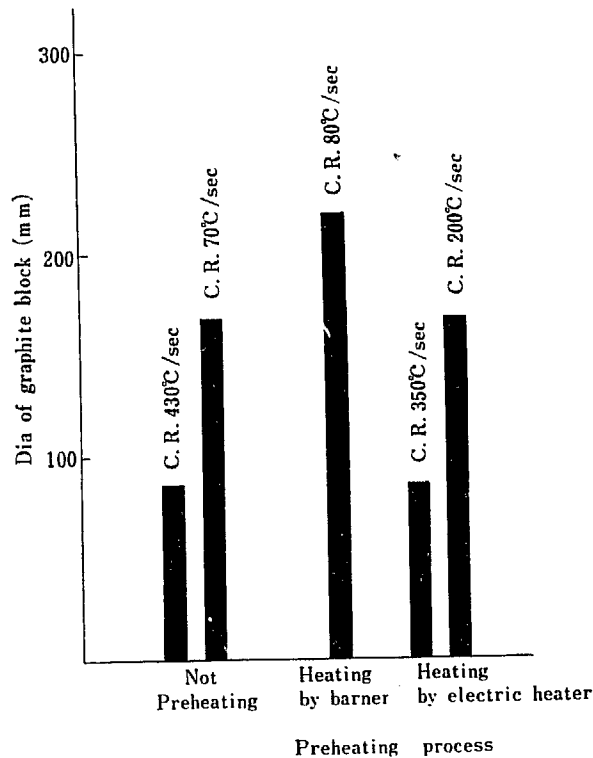


Fig. 7 Size limitation of Tig brazing

TABLE 7 Specification of resistance brazing equipment

Object	Graphite, dia 10~50 mmφ, length 600 mm
Working pressure	Pneumatic load : 80~400 kg Mechanical load : 20~100 kg
Shielded gas for brazing joint	H ₂ , Ar
Control system	Heating time, shield gas flow, loading mechanism
Electric source	Heating : max. 60 kVA Specified capacity : 45 kVA Specified primary voltage : AC 200 V Secondary voltage : 1~20 V (16 steps) Control system : AC 100 V 1 kVA

5. ろう付継手の性質

5.1 ろう付継手の高温引張り試験

黒鉛を構造材料として使用するとき、高温になるに従い引張り強さが金属のそれに近ずき、また金属が高温では延性を増加するため、クリープを生ずるようになるのに反して、黒鉛の脆性はそれほど変化がなく、クリープの心配はない。この特性を生かすためには、ろう付部の強度が高温でほぼ黒鉛と同じか、それ以上であることが望ましい。

ろう付した黒鉛接手の強度を求めるため、径 30 mm の黒鉛棒を突合せて継手間にろう材をはさみ、真空度 5×10^{-3} mmHg、最適のろう付温度 1400°C で突合わせ接合した普通黒鉛材より、Fig. 8 に示すような試験片を採取した。この試験片は切欠き効果による破断を極力防ぐように留意した形状であり、試験片の加工および仕上げにおいても切欠きの入らないよう十分注意した。

Photo. 16 は、黒鉛材料の強度試験用にとくに試作

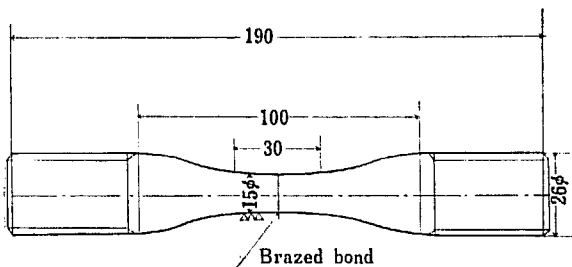


Fig. 8 Tensile test specimen of brazed butt joint

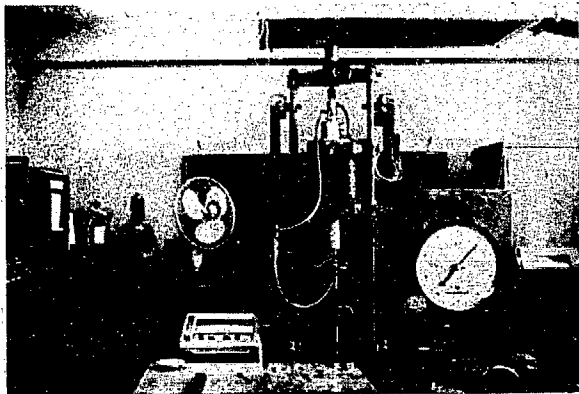


Photo. 16 Tensile tester at elevated temperature

した 2 トン-オルゼン試験機を示す。この試験機は高温試験の場合、炉内にアルゴンを流して黒鉛試験片の酸化を防ぐようにしてある。

ろう付黒鉛継手試験片の高温引張り試験の結果を TABLE 8 に示す。

Photo. 17 は高温引張り試験の試験片の破断状態を示す。

高温引張り試験の結果、ほぼ 700°C まで十分使用可能な強度を示している。

TABLE 8 Results of tensile tests on brazed joints at elevated temperatures

Tested temperature (°C)	Tensile strength (kg/cm ²)	Location of failure
Room temperature	138	B
	168	P
500	123	B
	176	P
	131	B
700	204	P

P: Parent material B: Bond

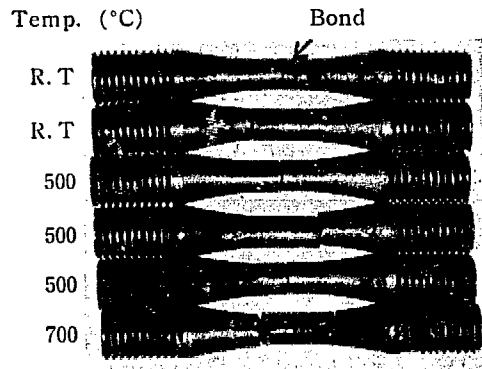


Photo. 17 Results of tensile test of brazing joint at elevated temperatures

5.2 ろう付継手の曲げ試験

Fig ろう付によって接合した黒鉛継手の強度試験をおこなうことは多くの困難があるが、ここでは静的曲げ試験によってろう付部の強度を求めることにした。

Fig. 9 は本試験に使用したろう付部の曲げ試験片の形状と治具を示す。このような曲げ試験片においては、断面係数のとり方によってろう付部の強度は異なってくる。Fig. 9 (a) に示すようなろう付部のない均

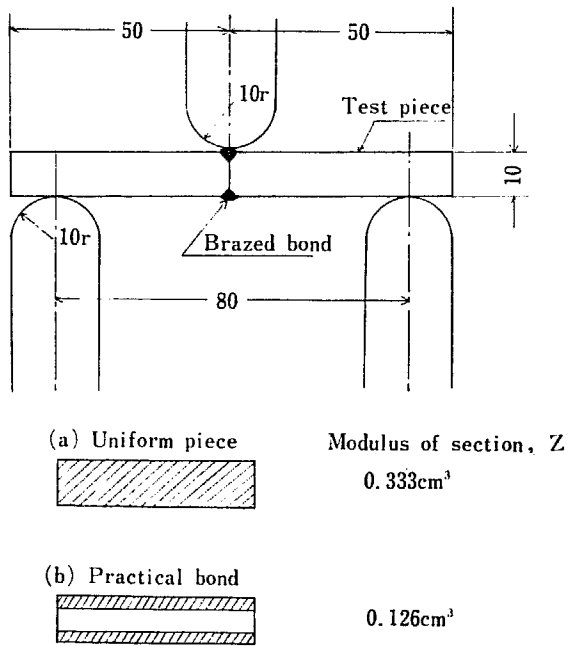


Fig. 9 Test piece and jig for bend test

TABLE 9 Results of bending test on graphite material and its arc brazed joints

Kind of specimen	Bending moment (kg-cm)	Bending strength (kg/cm ²)	
		$z=0.126\text{cm}^{3*}$	$z=0.333\text{cm}^{3*}$
Parent graphite	36.4	110	mean 118
	40.0	122	
	40.8	123	
Brazed joint	14.0	111	mean 139
	16.8	133	
	18.0	143	
	19.0	151	
	20.0	158	

*) z : Section modulus

一な材料を考えると、その断面係数 Z は 0.333cm^3 である。しかし、ろう付部が存在するとき、Fig. 9 (b) のようにモデルをとると、断面係数 Z は 0.126cm^3 となる。このような断面係数のとり方によって黒鉛のアーキ・ろう付部の強度を計算すると TABLE 9 のようになる。

しかしながら、実際に静的曲げ試験によって破断する位置はろう付部に隣接した母材部で、き裂は傾斜して入る。このことを考慮に入れると、実際の曲げ試験において強度計算に採用すべき断面係数は 0.126cm^3 と 0.333cm^3 の中間的な値をとることが妥当であると考えられる。このような意味では $0.126 \times 139 / 118 = 0.148\text{cm}^3$ 程度の値を断面係数にとることがよいと考えられる。

Photo. 18 に曲げ試験の状況を示す。

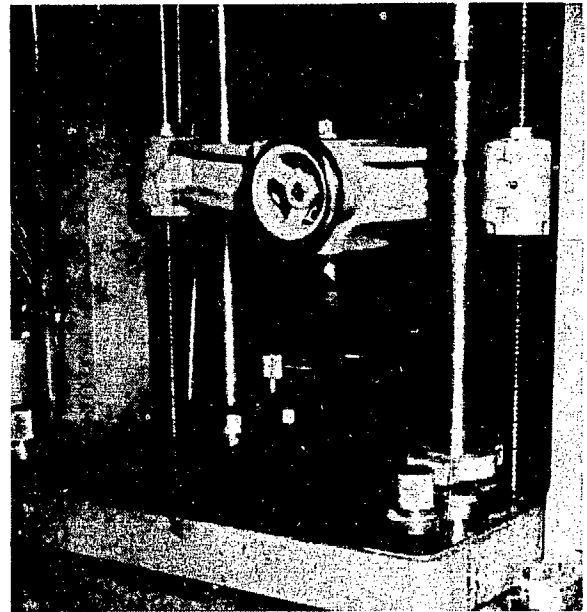


Photo. 18 Bend test of brazed joint

5.3 ろう付継手のリーク試験

黒鉛を構造用材料として使用するとき、接合部にリークがないことが望ましい。とくに不透過性黒鉛については、Fig. 10 ろう付をする場合、アーキによる高熱により黒鉛の酸化を生じ、ろう付部に隣接した部分は不透過化処理をした黒鉛表面が劣化するおそれがある。このような継手のリークを検討するため、Fig. 10 および Photo. 19 に示すようなリーク試験装置を試作し

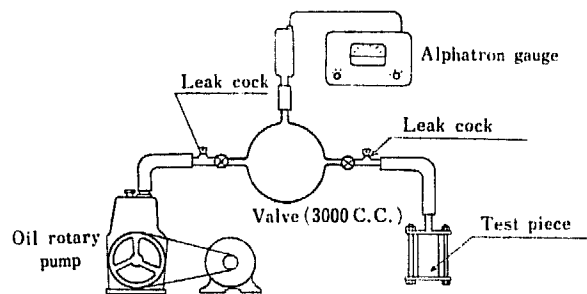


Fig. 10 Apparatus for leak test on the brazed joint



Photo. 19 Apparatus for leak test on the brazed joint

た。試験する黒鉛材料は外径 50 mm, 長さ 80 mm の黒鉛管を突合せてアークろう付し, 上下をゴム・パッキングによって完全にシールし, 上部より真空ポンプにより排気し真空にする。次にポンプ側のコックを閉じ, 真空体内への空気のリークにより上昇する気圧を一定時間アルファートロン・ゲージで読み, あらかじめ測定してある空試験値を差引きリーク度を求めるものである。

一般には黒鉛の不透過性は次式によって求めている⁸⁾。

$$Q_{pv} = E \cdot A/L \cdot \Delta P$$

Q_{pv} : 単位時間のガス透過の測定値。透過部の容積 (ml) × ガス圧 (気圧)

F : 透過係数 (ml/cm · min)

A, L : 試験体の表面積 (cm²) および厚さ (cm)

ΔP : 差圧 (気圧)

黒鉛継手のリーク試験においても上式を参考にしてリーク度を求めることにした。すなわち, 上式を変形して,

$$F' = 3000/760 \cdot P \cdot L/A \text{ (ml/cm} \cdot \text{sec)}$$

に測定値を代入して求めた黒鉛継手のリーク度 F' は L/A をある値に選んだときの比較値であって, 絶対値としては求められない。

Fig. 11 は黒鉛の押出し管の母材およびろう付部のリーク試験の結果を示す。試験の結果, 700°C に加熱後も試験値は悪くなっていない。このことは, 700°C の高温においてもろう付部にき裂を生じないことを示すものである。

Fig. 12 は国産の各種黒鉛材料のリーク試験の結果を示すものであるが, 不透過性黒鉛のリーク度は $\sim 10^{-5}$ ml/cm · sec であった。これらの材料を前にのべた試験片の寸法に加工して Tig ろう付をほどこし,

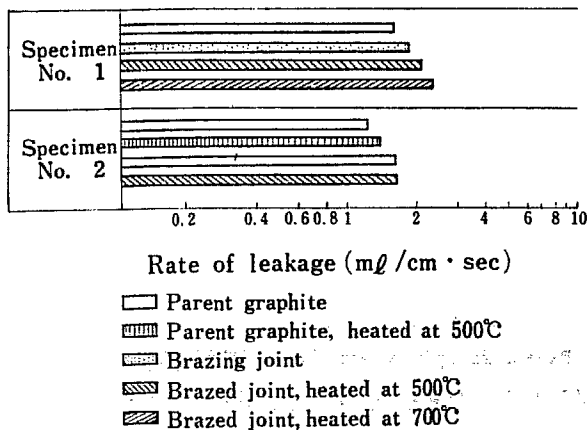


Fig. 11 Results of leak test of brazed joint (extruded)

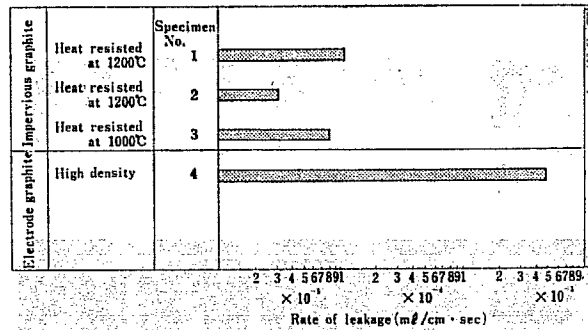


Fig. 12 Results of leak test on several graphite materials

同様にリーク試験をおこなったとき, そのリーク度は $\sim 10^{-4}$ ml/cm · sec で 1 桁下がったが実用上は十分であるとえられる。リーク度の劣化の原因は,

- 1) アークの高熱による不透過性の破壊
- 2) シールド・ガスで覆われない黒鉛部の酸化によるもの

と思われる。後者についてはシールドを完全にする方法, たとえば, 気密室の使用, トーチのノズルの形状をかえるなどによって, いちじるしく改良できるものと思われる。

5.4 耐ビスマス継手試験

日本原子力研究所でかつて開発しようとした半均質型動力炉では, クーラントとしてガスまたはビスマス (液体金属) を使うことを考えた。ビスマスをクーラントとして使用する場合, ビスマスがいくつかの金属に対して選択腐食性を有するため, 黒鉛継手の接合に使用するろう材はビスマスに対して選択腐食性のない金属を選ぶか, 黒鉛継手の設計により, ビスマスとろう材の接触することを防ぐかのいずれかを選ばねばならない。ここでは黒鉛継手の形状を変化せしめたときの, 黒鉛継手の状態について実用的に検討した。

普通黒鉛材と不透過性黒鉛材の外径 50 mm の管を Photo. 20 に示すような 5 種の継手形状に仕上げた。(a), (b) は突合せによるシール, (c) はねじによるシール, (d) はテーパによるシール, (e) は突合せ面および側面によるシールである。これらの黒鉛継手は Photo. 21 に示すように Tig ろう付により接合した。このようにして作製した黒鉛継手を Fig. 13, および Photo. 22 に示すような試験装置により試験した。すなわち, 黒鉛継手試験体をチャンバーに入れ, 黒鉛継手試験体内のビスマスを高周波加熱により溶解した。黒鉛継手試験体の外側の圧力は真空または常圧のアル

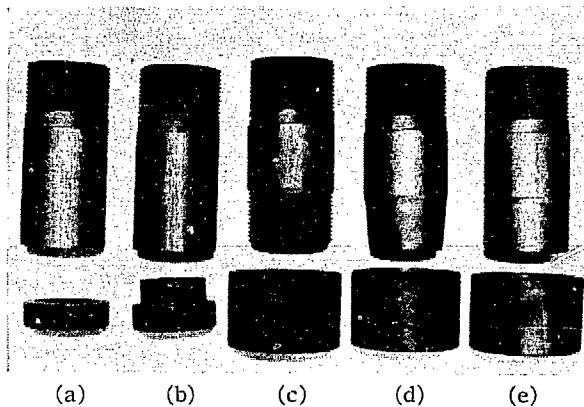


Photo. 20 Types of specimens for bismuth penetration test

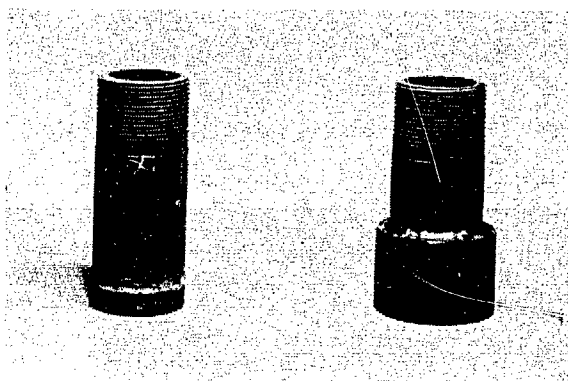


Photo. 21 Brazed specimens for bismuth penetration test

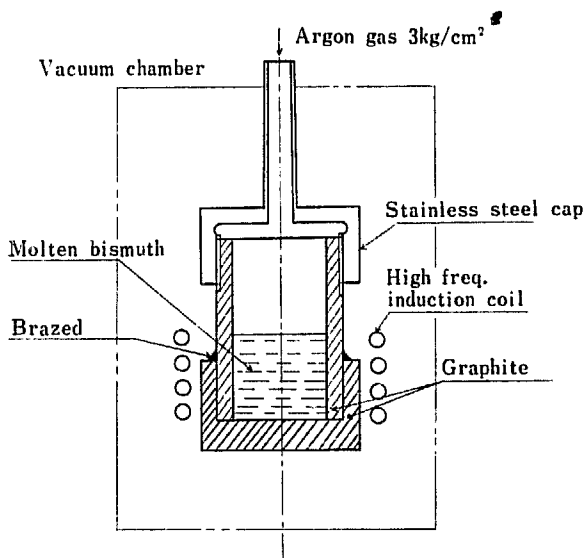


Fig. 13 Apparatus for bismuth penetration test for graphite joint

ゴンを封入し、黒鉛継手試験体内にはアルゴンガスにより $1\sim 3\text{ kg/cm}^2$ の加圧をおこなった。これは実用においてクーラントのビスマスが自重によりこの程度の圧力を生ずることを考慮したためである。

TABLE 10 および Fig. 14 は試験の結果をまとめたも

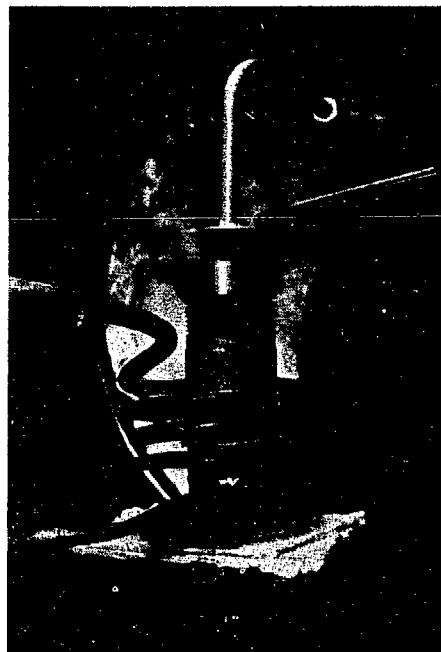


Photo. 22 Apparatus for bismuth penetration test

のである。

実験の結果を考察すると次のようである。

1) 黒鉛継手試験体の外側を真空雰囲気にする場合、ビスマスは温度 300°C 、差圧 2 kg/cm^2 でリークした。黒鉛に対してぬれのよいビスマスが、毛細管現象により間隙を通してしみ出る場合、真空の雰囲気では毛細管現象がさらに活発になることが考えられる。

2) 黒鉛継手試験体の外側をアルゴン雰囲気(常圧)にする場合、ビスマスは温度 600°C で差圧 1 kg/cm^2 、または温度 400°C で差圧 2 kg/cm^2 においてリークしなかった。

3) 継手の形状はどのような型でもビスマスのリークをとめることはできなかった。今後、黒鉛ファイバなどをパッキングに用いたシールを開発する必要がある。

Photo. 23 は耐ビスマス継手試験の結果の一例であるが (a) は普通黒鉛の場合、真空雰囲気、 300°C 、差圧 2 kg/cm^2 で母材およびろう付部の全面からビスマスのリークがみられる。(b) は同じ条件の試験であるが、上部の管が不透過性黒鉛でできているためリークしていない。Photo. 24 はその継手の断面を示す。

Photo. 25 は不透過性黒鉛の複雑な継手を Tig ろう付したものであるが、この黒鉛継手の耐ビスマス試験では 550°C 、差圧 3 kg/cm^2 (アルゴン雰囲気) で十分耐用できたが、 600°C 、差圧 3 kg/cm^2 ではろう付部

TABLE 10 Result of Bi resisting test for graphite joints

Joint type I

Specimen	Specimen No.	Furnace atmosphere	Pressure difference (kg/cm ²)	Heated temp. (°C)	Remark
Electrode graphite (extruded)	1-1	Vacuum	2	400	Not leaked
	1-2	Vacuum	3	400	Leaked out
	2-1	Vacuum	2	400	Not leaked
	2-2	Vacuum	3	500	Leaked out
	3-1	Vacuum	3	300	Leaked out
Electrode graphite (moulded)	4-1	Vacuum	2	300	Leaked out
	4-2	Vacuum	2	400	Leaked out
	5-1	Argon	1	600	Not leaked
	5-2	Argon	2	550	Leaked out
	6-1	Argon	2	400	Not leaked
	6-2	Argon	2	500	Leaked out
Impervious graphite	7-1	Argon	2	600	Leaked out

Joint type II

Electrode graphite (extruded)	1-1	Vacuum	3	300	Leaked out
-------------------------------	-----	--------	---	-----	------------

Joint type III

Electrode graphite (extruded)	1-1	Vacuum (5×10 ⁻¹ mmHg)	2	300	Leaked out
Electrode graphite (moulded)	2-1	Argon	1	350	Not leaked
			1	470	Leaked out

Joint type IV

Electrode graphite (extruded)	1-1	Vacuum	3	300	Leaked out
Electrode graphite (moulded)	2-1	Vacuum	3	300	Leaked out
	3-1	Argon	1	600	Not leaked
	3-2	Argon	2	400	Not leaked
	3-3	Argon	2.5	400	Leaked out
	3-4	Argon	3	400	Leaked out
Impervious graphite	4-1	Argon	1	600	Not leaked
	4-2	Argon	2	400	Leaked out
	4-3	Argon	3	400	Leaked out

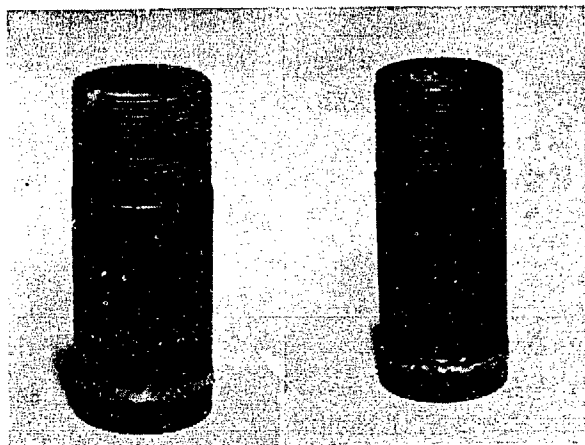


Photo. 23 Results of bismuth penetration test

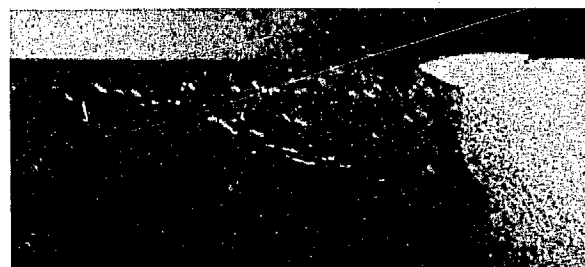


Photo. 24 Section of brazed graphite joint on the bismuth penetration test

のビードにそってき裂を生じビスマスはリークした。この場合、球面シールを用いてビスマスのリークを防ぐことになっていたが、試験の結果リークをとめることはできなかった。

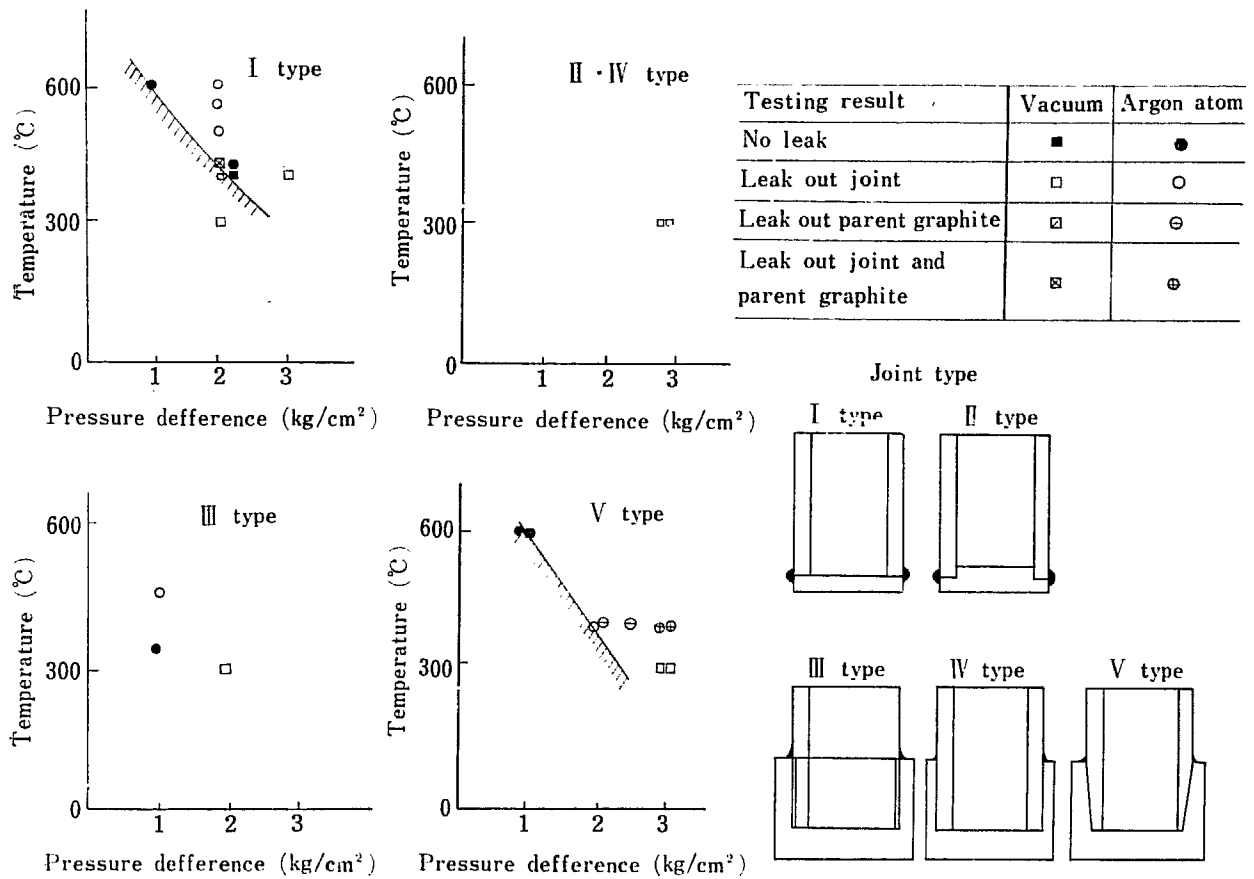


Fig. 14 Results of bismuth penetration test for brazing joints

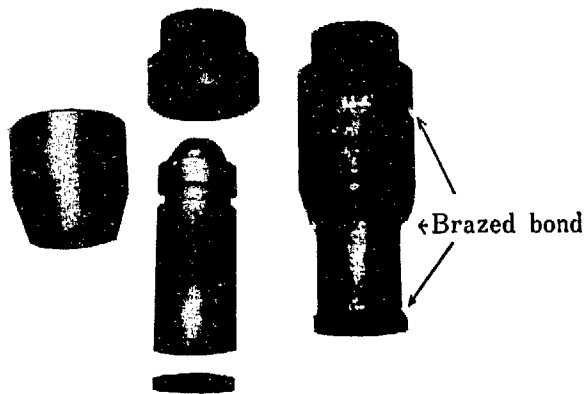


Photo. 25 Brazing joint of impervious graphite at elevated temperature

5.5 高温保持試験

黒鉛を Fe-Ni-Ti 系ろうを用いて接合した場合、接合部のろうが黒鉛と反応して炭化物を生じ、ろう付部が脆化することが考えられる。とくにろう付部が高温で使用される場合はろう付後、使用中にろう材の炭化が促進されることが考えられた。このため、長時間使用に対する Fe-Ni-Ti 系ろうによるろう付部の健全性

を求めることにした。

ろう付した黒鉛の継手を適当な長さに切断して、20 mmφ の石英管中に入れて真空中（真空度 5×10^{-3} mmHg）で封入した。これは、高温で長時間加熱中黒鉛が酸化して消耗するのを防ぐためである。試料を封入した石英管はニクロム線抵抗電気炉内で 100 時間および 500 時間連続加熱をおこなった。加熱試験後、石英管を破り試料を取り出し、金属顕微鏡試験、X線回折試験および硬度試験をおこなって炭化傾向を観察した。Fe-Ni 系合金の状態図を Fig. 15 に示すが低温領域における組織は未決定であるとされている。

以上の実験結果を総括すると、金属顕微鏡試験による観察においては、筆者らの発明によるろう材を用いて接合したろう付部はろう付に際して黒鉛がろう内に拡散するが、黒鉛は鉄およびニッケルと炭化物をつくらず、むしろ、片状黒鉛として析出する傾向を有する。さらに長時間加熱試験をおこなったろう付部では析出した片状黒鉛は球状化する傾向を有すると考えられる。このことはX線回折試験においても炭化物の析出が観察されなかったことより裏づけられるものである。

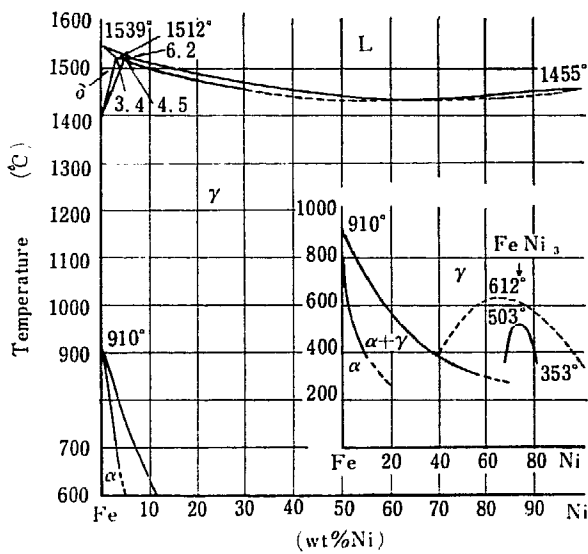


Fig. 15 Equilibrium diagram of Fe-Ni alloy

金属顕微鏡による観察結果を裏づけるため接合部の硬度試験をおこなった。硬度試験はビッカース硬さ試験機を用いておこなった。荷重は 1 kg とした。硬度試験はろう付部を 3 部分にわけて各部について 4~5 回おこない。各部の測定値の平均を求めた。試料はろう付直後、600°C で 100 時間保持および 600°C で 500 時間保持したもの 3 つで、金属顕微鏡および X 線回折試験に供した試料と同一である。その試験結果を TABLE 11 に示す。

硬度試験の結果を考察すると、ろう付直後より 600°C で 100 時間保持後の硬度が低下している。これは片状黒鉛の析出の影響と考えられる。さらに 600°C、500 時間保持後の試料は硬度が増加しているが、これは前にのべたように、片状黒鉛が球状化したため硬度が増加したものと考えられる。

TABLE 11 Hardness of the brazed bond after long periods at 600°C

Condition	Vickers' hardness with 1 kg load
As brazed	84.8
	85.0
	85.5
	mean 85.2
After 100 hrs at 600°C	62.4
	65.3
	66.0
	mean 64.6
After 500 hrs at 600°C	116.5
	125.2
	132.5
	mean 124.4

Fe-36 wt. % Ni ろうの X 線回折試験において、 γ 固溶体の存在が確認できた。

Photo. 26 は Fe-36 wt. % Ni 合金ろうを用いて黒鉛を接合したままのろう付部の金属顕微鏡写真である。黒鉛はろう材中に拡散するが γ の固溶量以上拡散した黒鉛に片状となって析出することが明らかである。

600°C で 100 時間保持した後においては片状黒鉛の量は、ろう付直後の組織とほとんど変化を示さない。

Photo. 27 はろう付後、600°C において 500 時間保持したろう付部の金属顕微鏡写真である。この場合には片状黒鉛の球状化が明らかに観察された。

これらの試料を X 線回折試験に供したが、鉄およびニッケルの炭化物の析出は明らかに認めることができなかった。また黒鉛の析出はバックの黒鉛と混同して判別は困難であったが、硬度試験により片状析出物の硬度がきわめて低く黒鉛であることが予測された。



Photo. 26 Microphotograph of brazed bond as brazed ($\times 280$)

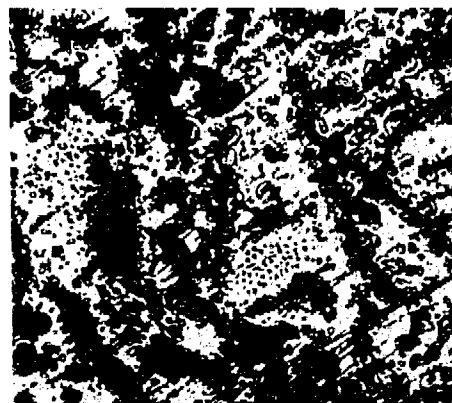


Photo. 27 Microphotograph of brazed bond after 500 hrs at 600°C ($\times 280$)

6. ろう付法の応用

6.1 黒鉛構造物の肉盛り補強

黒鉛材料が構造材料としては強度が低く、もろいことが構造設計上の弱点となっていることは前述のとおりであるが、筆者らは Tig ろう付法によって2個以上の部品を接合する以外に、強度と弾性係数の大きなビードを置くことにより黒鉛構造を補強することを考えた。これはあたかもコンクリート構造を補強するのに鉄筋を用いるのと同様で、これによって黒鉛構造の強度を大幅に増加することができる。工業用黒鉛管およびロケット・ノズルインサートのアークろう付法による肉盛り補強をおこなった場合、Fig. 16 に示すような補強円筒に内圧 p が加わるとき、円管の変化を w 、黒鉛のヤング率を E 、ポアソン比を ν とすれば、円管の撓み方程式はつぎのようになる。

$$\frac{d^4 w}{dx^4} - \frac{12}{r^2 t^2} w = \frac{12}{E' t^3} p \dots\dots\dots(1)$$

ただし、 $E' = E/(1-\nu^2)$ である。

$$4 \lambda^4 = 12/r^2 t^2 \dots\dots\dots(2)$$

とおくと、(1) 式は

$$\frac{d^4 w}{dx^4} + 4 \lambda^4 w = \frac{12}{E' t^3} p \dots\dots\dots(3)$$

となる。(3) 式の一般解は

$$w = A \cosh \lambda x \cos \lambda x + B \sinh \lambda x \sin \lambda x + C \cosh \lambda x \sin \lambda x + D \sinh \lambda x + \cos \lambda x + \frac{pr^2}{E' t} \dots\dots\dots(4)$$

である。 x の原点として2筒の補強環の中央をとると、左右対称の条件から偶関数だけが残る、補強環がきわめて強力であるため、その位置で撓みと傾斜が0

という境界条件を入れると、中央部における撓みは

$$w = \frac{pr^2}{E' t} \left[1 - \frac{\cosh \lambda / \sin \lambda l + \sin \lambda / \cosh \lambda l}{\cosh \lambda / \sinh \lambda l + \cos \lambda l} \right] \dots\dots(5)$$

となる。このうち $pr^2/E' t$ は補強環のないときの撓みであるから、補強環のピッチの変化に対する応力比を求めることができ、外径 51 mm、内径 38 mm の黒鉛管に幅 5 mm の補強ビードをピッチを変えて巻いたときの応力比は Fig. 17 のようになる。Fe-Ni 合金のろう材を用い、Tig ろう付法により補強ビードを巻いた後に不滲透処理をした黒鉛管の耐圧試験の結果、補強環の全然ない場合に比して数倍の内圧に耐えうことがわかった。

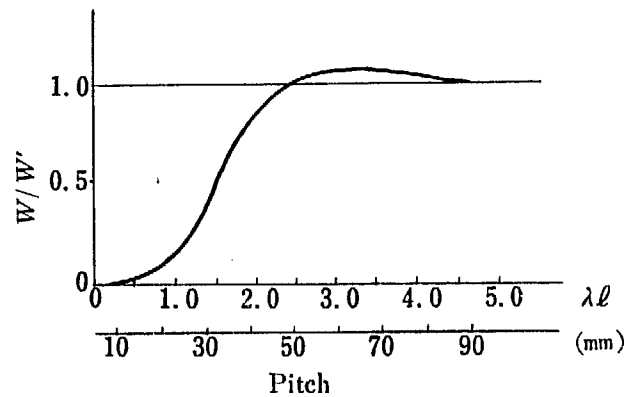


Fig. 17 Relation between deflection and pitch of reinforcement

ロケットの高温燃焼ガスの噴射孔に取りつけられる黒鉛製ノズルインサートは、強度と耐熱性が要求される。東京大学生産技術研究所で開発中のラムダ 735-1/3 型ロケットのノズルインサートと同一材料で同一寸法の試験部品について、Fig. 18 に示すような補強ビードを巻いた材料について耐圧試験をおこなったと

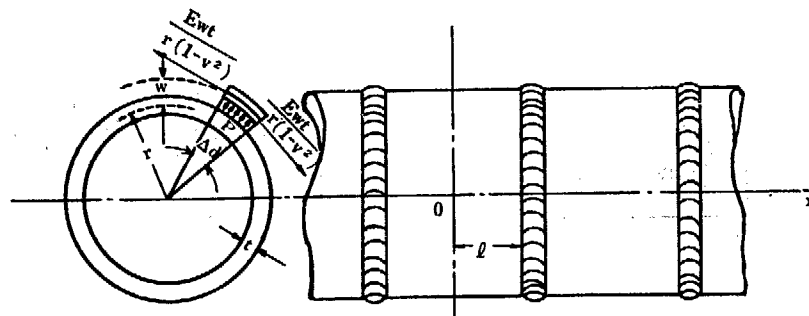


Fig. 16 Analysis of reinforced graphite pipe

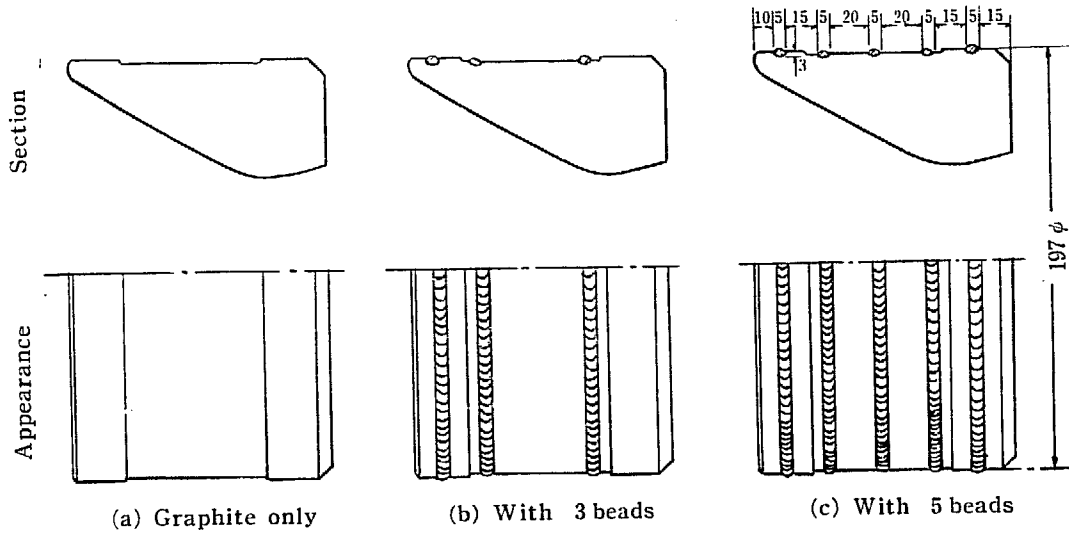


Fig. 18 Reinforced graphite rocket nozzle insert

ころ、耐圧強度は数倍となった。ビード材料と黒鉛材料との熱膨張係数が近いので、酸素プロパンバーナで加熱しても熱応力による破壊は見られなかった。

6.2 2層盛り Tig ろう付法

Fe-Ni 合金ろう材を用いる黒鉛材料のイナータ・ガス・シールド・アークろう付法 (Tig ろう付法) については 4.2 において詳述したが、同法によれば容易に黒鉛構造物の接合成形が可能である。しかしながら、黒鉛材料の高い耐食性を有効に生かすためには、Fe-Ni 合金ろう材料は強酸、強アルカリに対しておとるものがある。このため、ろう材の耐食性の増加はろう材開発の要件であるが、金属ろう材では工業的に十分な耐食性を得ることははなはだ困難である。

筆者らは金属材料としてチタンが耐食材料として工業的利用度が高く、黒鉛によくぬれることを 3.1 で詳述したように明らかにしたので、チタンをろう材として使用することを考えた。しかしながら、チタンを Tig ろう付するときは熱膨張係数が黒鉛と相違するため、ろう付ビードにき裂を生ずることが明らかとなった。筆者らはこのため、接合部の第1層をチタンの細線 (0.3~0.5 mm 径) によって充填し、Fig. 19 に示すような順序に従ってその細線をイナータガス・アーク・トーチによって黒鉛材料接合部に融着せしめた。この第1層によって耐食物質の接触面となし、さらに Fe-Ni ろう材を用いて第2層を形成せしめる。第2層は接合部の強度を保持し、接合部において破壊をまぬがれることができる。Photo. 28 は黒鉛継手におけるろう付部を示すものである。

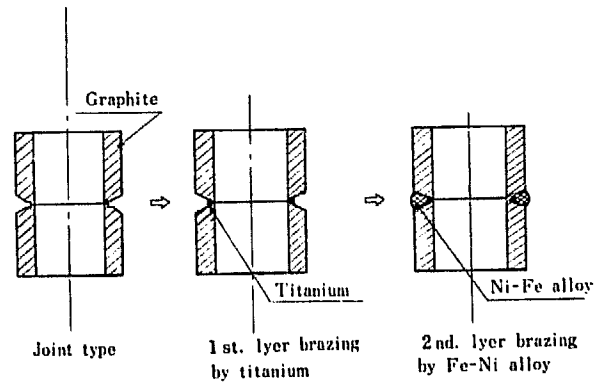


Fig. 19 Double passes brazing process

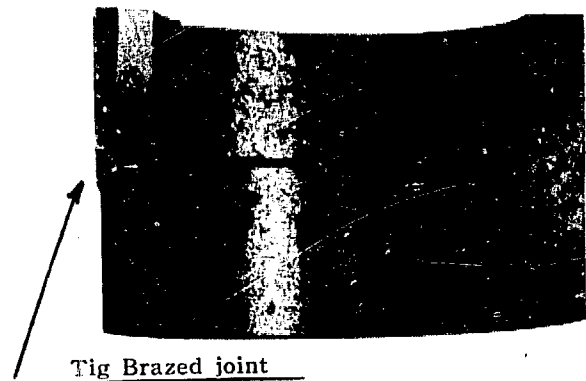


Photo. 28 Double passes Tig brazing

6.3 黒鉛-金属継手のろう付

黒鉛材料は耐食性の高い材料であるうえに、TABLE 12 に示すように電気抵抗は一般金属材料に比較すれば高いが、一応導電材料として使用することも可能で

TABLE 12 Resistivity of various materials

Material	Resistivity ($\mu\Omega\text{-cm}^2$, at 20°C)	Temp. coefficient (at 20°C)
Aluminium	2.824	0.0039
Copper	1.724	0.0039
Nichrome	100	0.0004
Platinum	10	0.003
Steel	10.4	0.0038
Stainless steel		
Graphite	800~1000	

ある。このため、耐食性の要求される化学工業用電解電極に黒鉛材料は多量に使用される。黒鉛電極には導電線を接合する必要があるが、従来は機械的な接触で通電していたが、1) 接触抵抗が大きいこと、2) 接着力が弱く、不測の事故がおこることが多い、などの欠点を有する。これを改善するため、筆者らの開発による接合法を応用することができる。筆者らの接合法を応用すれば上述の欠点を改善すると同時に、耐食性、耐熱性について大きな効果をあげることができる。

6.3.1 ろう付条件の決定

ろう付条件を TABLE 13 に示すような継手について各種のろう付試験をおこなって適正ろう付条件を求めた。

黒鉛とチタンをろう付するろう材の化学成分は TABLE 3 に示すもので、その詳細は 3.2 において詳述してある。各種の継手についての接着試験の結果も TABLE 13 に示し、この試験結果より得られた最良の黒鉛-チタン-銅継手形状は Fig. 20 に示す。

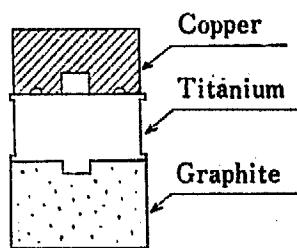


Fig. 20 Optimum brazing joint type for graphite-metal (-titanium-copper)

最良ろう付条件は、ろう付雰囲気は真空 ($\sim 10^{-1}$ mmHg) でろう材の蒸発成分を 200°C で蒸発せしめた後、アルゴンガスを 10~100 mmHg まで装入して、チタンの酸化を防止した雰囲気ですろう付温度 1200~1250°C または 1300~1400°C でろう付をおこなうのがよい。ペーストろう材は接合面に 0.3~0.5 mm の厚さに塗布する。ガス抜き孔は接合圧力を適当に選

べば設けなくてもよい。

黒鉛とチタンをろう付した後、チタンと銅をろう付けする。これはチタンと銅のろう付温度が黒鉛とチタンのろう付温度に比べて相当低いためである。チタンと銅のろう付は一般の金属ろう付法によるものであるが、筆者らはチタンの酸化を防ぐことと工業的実用性を考慮してアルゴンガス雰囲気ですろう付をおこなった。すなわち、真空炉内において排気 ($\sim 10^{-1}$ mmHg 以上) 後、アルゴンをチェンバ内へ装入した。アルゴンのガス圧は市販ろう材を使用する場合、蒸気圧の低い成分を含むことが多いのでほぼ常圧とした。市販銀ろう (融点 610°C) を使用する場合も、ろう付温度は約 1000°C で比較的高い温度である (これはアルゴンの露点が高いため、アルゴンの露点を -60°C 以下にすれば低い温度でぬれる)。最終ろう付後、製品は 40% HNO_3 -60% HF、または 50% HF-45% HNO_3 -5% H_2O の酸液で洗浄して、表面の酸化物を除去した。黒鉛-チタン-銅継手の代表的形状は前出の Photo. 13 に示す。

6.3.2 ろう付部の顕微鏡観察

黒鉛とチタンのろう付では、ろう付温度を 1200~1250°C でおこなう場合と、1300~1400°C でおこなう場合では、顕微鏡の観察状態が異なる。前者の場合を Photo. 29、後者の場合を Photo. 30 に示す。すなわち、ろう付温度が高いときはろう材は黒鉛およびチタンと完全に融合して、ろう付温度の低い場合のようなろう付層を示していない。

6.4 電刷子金属ターミナルの接合

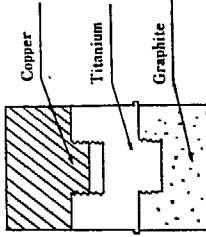
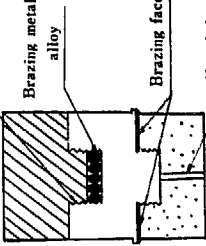

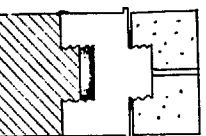
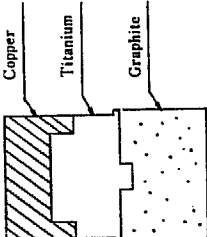
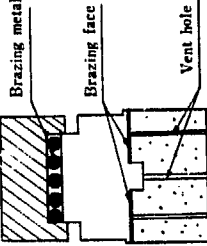

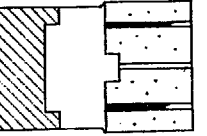
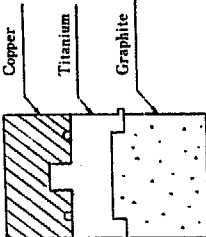
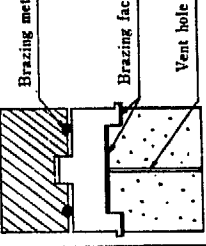

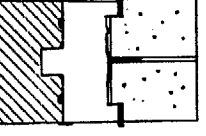
電刷子はコークス系黒鉛、スート系黒鉛、天然黒鉛、銅その他の金属含有黒鉛など材質が多様であるとともに、形状も、電動機の種類に応じてきわめて多様である。しかしながら、電刷子から導線を取り出すターミナルはすべて現在まで、手工業によるかしめ作業によっておこなわれてきた。このため、いくつかトラブルがあり、将来の大量生産にそなえて、ターミナルのろう付が要求される。

ここで使用したろう付法は 4.3 でのべた抵抗ろう付法がよいと考えられ、その開発に主力を注いだ。

6.4.1 接合試験

接合試験に用いた電刷子試験片の寸法は 10×20×50 mm で、10×20 mm 面にアンバー合金板を接合す

TABLE 13 Results of brazing test for graphite-metal joint

Type of joint	Preparation of brazing	Testing condition	Result
Type I 		Gr—Ti Heating at 1400 °C	No good. For fixing by screw, brazing metal or paste flowed out and absorbed in graphite matrix. 
		Ti—Cu Heating at 1000 °C for 5 ~ 6 min.	
Type II 		Gr—Ti Heating at 1100 ~ 1200°C	Good 
		Ti—Cu Heating at 800 ~ 900°C	Good 
Type III 		Gr—Ti Heating at 1200 ~ 1300°C	Good 
		Ti—Cu Heating at 1000°C	No good 

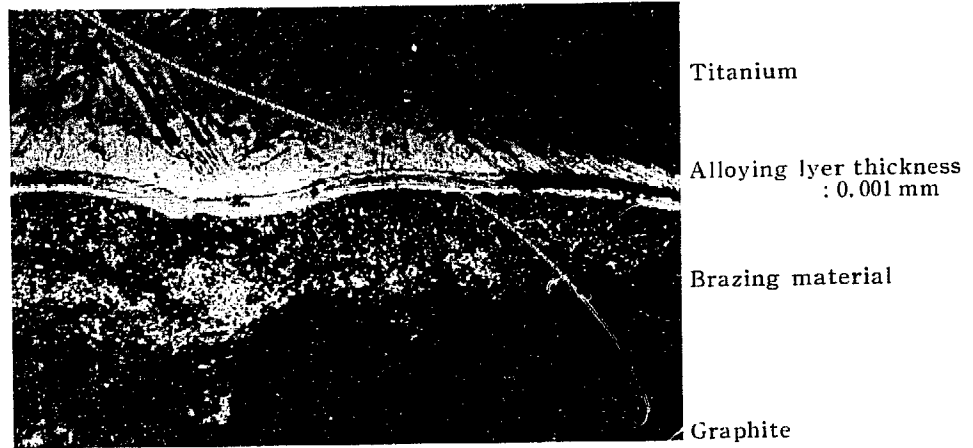
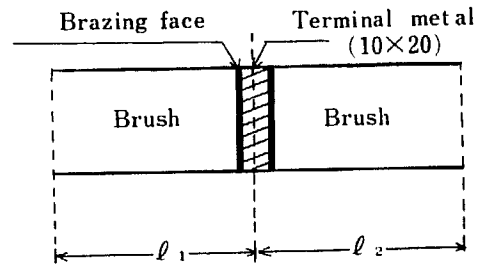


Photo. 29 Microphotograph of brazed bond (Gr-Ti joint, brazing temperature : 1250°C), ($\times 290$)

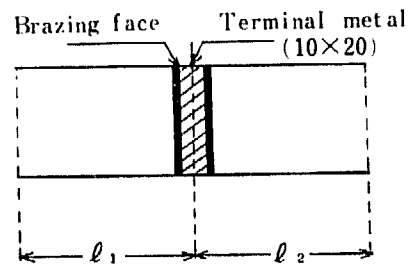


Photo. 30 Microphotograph of brazed bond (Gr-Ti joint, brazing temperature : 1400°C), ($\times 240$)



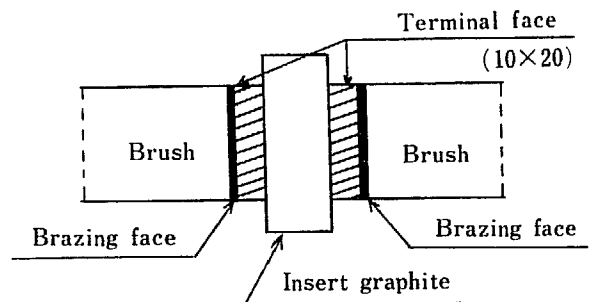
$$l_1 = l_2$$

(a)



$$l_1 > l_2$$

(b)



(c)

Fig. 21 Resistance brazing joints for brush terminal

ることした。接合条件については、電流：3条件、加圧力：3条件（1 kg/cm²、5 kg/cm²、10 kg/cm²）、ろう付面積：2条件（全面、1/3 面）、ろう付雰囲気：3条件（アルゴン、窒素、空気）、アンバー合金板厚：3条件（0.35、0.6、1.0 mm）、ペーストラウ材の使用、冷却速度：3条件、接合方法：4条件（Fig. 21）を種々組合わせて適正接合条件を得ることした。

コークス系黒鉛の接合試験の結果を TABLE 14 に示す。

この接合試験の結果、コークス系黒鉛電刷子の抵抗ろう付の最適条件は TABLE 15 に示すとおりである。

スート系黒鉛電刷子および天然系黒鉛電刷子については良好なろう付条件が得られず、さらに研究を継続しなければならない。

TABLE 14 Results of brazing test for carbon brush brazing on full face

Heating condition			Load (kg/cm ²)	Thickness of terminal plate (mm)	Cooling condition	Results of test	Evaluation
Voltage (V)	Current (A)	Time(sec)					
6.2	1018	292	10	1.0	Natural cooling	Cracked	4
6.5	972	298	5	0.6	Natural cooling	Stripped	3
5.0	736	370	10	1.0	Natural cooling	Bad brazed	1
5.0	837	360	5	0.6	Natural cooling	Bad brazed	1
6.4	1041	83	10	0.6	Natural cooling	Cracked	4
6.2	1068	54	10	0.4	Natural cooling	Good	10
6.5	1060	180	5	1.0	Slow cooling	Cracked	4
6.4	950	64	10	0.6	Slow cooling	Good	10
4.8	766	370	5	1.0	Slow cooling	Bad brazed	1
5.0	874	368	10	0.6	Slow cooling	Bad brazed	1
6.4	967	78	10	0.6	Slow cooling	Bad brazed	3
6.3	950	76	5	0.4	Slow cooling	Good	10
6.4	1008	93	10	0.6	Natural cooling	Cracked	4
6.4	970	78	5	0.4	Slow cooling	Good	10

TABLE 15 Optimum brazing performance for carbon brush terminal

	Full face brazing	1/3 face brazing
Current process	Continuous	Doted On : 3.6 sec, off : 1 sec
Voltage (V)	6.4	7.75
Current (A)	905	876
Current time (sec)	48~90	25~52
Pressure load (kg/cm ²)	5	10
Thickness of terminal plate	0.4	0.4
Shielded gas	Ar	Ar
Brazing Process		
Brazing time (min)	7.5	7.5
Bonding strength(kg/cm ²)	5~12	11~22

360°C, 6³⁰/₆₀hr→25°C, 30³⁰/₆₀hr→360°C,

16³⁰/₆₀hr→25°C, 30³⁰/₆₀hr のサイクル

を6回繰り返した。その結果、1/3面ろう付体1箇が5回の繰り返して接合部が剝離した。他は異常を認めなかった。

2) 接触抵抗試験の結果

1/3面、全面ろう付体各6箇について、電位差法によりリード線取り付抵抗を測定した。測定場所は Fig. 22 に示す。試験の結果を TABLE 16, Fig. 23 に示す。試験の結果は良好で、かしめ接合の場合に比較してろう付ターミナルは、きわめて接触抵抗が低いことを示している。

6.4.2 コークス系黒鉛電刷子ろう付ターミナルについての各種試験

1) 熱サイクル耐久試験の結果

コークス系接合品 1/3面、全面、各4箇についてマッフル炉を使用し、大気中で最高温度 200°C, 360°C に対して試験した。

① 最高温度 200°C (±10°)

試料 1/3 面、全面ろう付体各2箇について

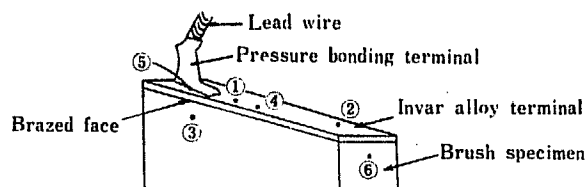
200°C, 6³⁰/₆₀hr→25°C, 20²⁰/₆₀hr→200°C,

17hr→25°C, 10¹⁰/₆₀hr のサイクル

を5回繰り返したが接合部に異常を認めなかった。

② 最高温度 360°C (±10°)

試料 1/3 面、全面ろう付体各2箇について



Note: Pressure bonding terminal is soldered with invar alloy terminal

Fig. 22 Measured method of bonding resistance

3) 引張り強さ試験の結果

前川式引張り試験機 (5t) を使用し、接触抵抗測定用テスト・ピースで試験した。試験の結果を TABLE 17 に示す。試験の結果は実用上、十分であることが確認された。

4) 衝撃耐久試験の結果

TABLE 16 Electric resistance measurement of brush terminal

Run No.	Caking process		Brazing process											
	A	B	Full face						1/3 face					
			Measured location											
			1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
1	5300	5000	1000	1300	1100	1000	700	1300	800	1600	2200	1800	1800	2400
2	5000	4800	1300	1500	1400	1200	900	1500	1000	1500	1900	1600	1400	2200
3	3500	3800	1200	1400	1200	1100	700	1300	600	1000	1600	1300	1500	2100
4	6400	6700	1100	1300	1000	1100	700	1300	1000	1500	1800	1800	1400	2300
5	4100	4000	1100	1400	1100	1300	800	1400	700	1300	1500	1700	2000	2100
6	3900	3800	1000	1300	1000	1000	600	1300	1200	1600	1900	2100	1900	2400
\bar{x}	4700	4680	1117	1367	1133	1117	733	1350	883	1417	1817	1717	1667	2250
σ	98.1	109.6	10.8	7.4	13.7	10.8	9.4	7.6	20.4	21.1	22.6	24.1	24.3	12.6

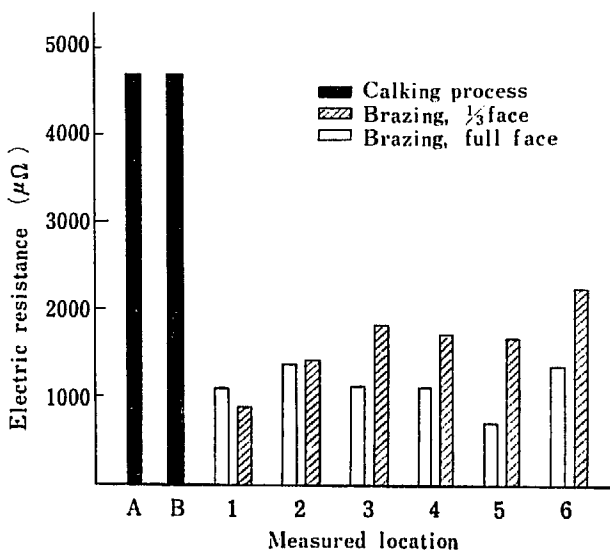


Fig. 23 Comparison with bonding resistance

TABLE 17 Brazing strength of brush terminal

Specimen No.	Brazing load (kg)	
	Full face brazing	1/3 face brazing
1	10	8
2	24	8
3	24	13
4	21	10
5	25	12
6	10	12
\bar{x}	19	10.5
σ	6.5	1.9

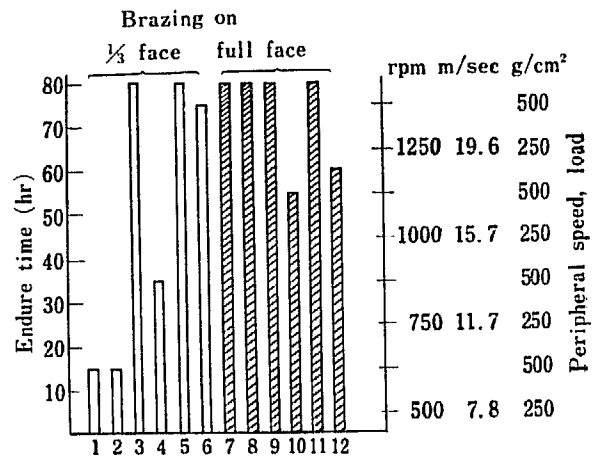
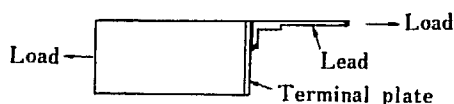


Fig. 24 Results of impact test for brush

江崎式衝撃試験機（国鉄使用に基く）で 1/3 面，全面接合体各 6 箇について試験した。試験の結果は Fig. 23 に示す。その結果，1/3 面ろう付体は 15 時間で 2 箇，35 時間で 1 箇，そして 75 時間で 1 箇ターミナルが剝離した。残った 2 箇は 80 時間のテストで異常がなかった。また，全面では 4 箇が 80 時間で異常を認めず，2 箇が 55 時間と 60 時間でターミナル剝離した。なお，Fig. 24 に示した No. 8 は 80 時間でアンバーが磨耗していた。この試験方法はかしめによるターミナル接合用のもので，ろう付ターミナルについては疑問を有している。

5) 総括

以上の各種の試験から次のことが総括される。

- ① 全面ろう付の方が 1/3 面ろう付より良好な試験結果を示した。
- ② リード線取り付抵抗は，従来のかしめ法に比べて小さく，バラツキも少ない。
- ③ 熱サイクル耐久強さは 360°C，144 時間のテスト

トにおいて、全面ろう付ターミナルは異常がない。

- ④ リード線取り付部の強さは、従来のかしめ法に比べて約 $\frac{1}{2}$ 以下と推定される。
- ⑤ 衝撃耐久強さはまだ満足とはいえない。

6.5 SiC 発熱体の金属ターミナルの接合

SiC 発熱体は高温用発熱体として従来から重用されてきたが、最近、SiC 自体の品質が向上するとともに、成形加工法においても著しく開発が進んでいる。しかしながら、今日まで導線を接続するターミナルは機械的にクリップするだけで保持するので、ターミナルは 200°C 以下の温度に保持する必要があり、接触不良による事故も多い。

筆者らは、SiC 発熱体のターミナルを筆者らの開発したろう付法を応用することによって改良することを考え研究を進めた。

6.5.1 基礎的ぬれ試験

筆者らの開発したろう材が SiC 表面でぬれるか否かを確認するため、アルゴンガス雰囲気でのぬれ試験を実施した。ぬれ試験に使用した装置は 3.1 にのべたものである。ぬれ試験の結果、ろう材は SiC 面上で約 1400°C で溶融し、約 1500°C に加熱したとき、最大のぬれ面積を示し、約 1600°C ではぬれが減少し、ぬ

れ面積が収縮する傾向が観察された。ぬれの減少と同時にろう材の動きが不安定となる。ぬれ試験の雰囲気は真空よりアルゴンガスの方がろう材のぬれが良好である結果が得られた。

6.5.2 継手モデルの接合試験

Fig. 25 に示すように、A, B の 2 個の継手モデルを製作して、金属ターミナルの接合試験をおこなった。接合試験の結果は同図に示すように、A, B いずれの型の継手もろう付後の冷却過程において、SiC の円周側にき裂を生じて破壊した。すなわち、金属ターミナルとしてアンバー合金を使用するときはろう付温度とアンバー合金の融点が近似するため、ターミナルを融欠せしめるのでろう付作業がむずかしい。また冷却過程において熱膨張係数の差により相当な注意をはらってもき裂を生ずる。

以上の試験結果から、金属ターミナルを直接 SiC に接合することは断念せざるを得なかった。

金属ターミナルの材料としてはろう付温度より高い融点を有し、耐熱度の高い材料としてチタンを使用することを考えた。チタンの融点は 1800°C 程度であり、実用材料として経済性は高く、耐熱性はきわめて良好である。

SiC のろう付後の冷却過程におけるき裂発生を防止するためには、高温における熱膨張係数の近似した黒鉛を中間介在体として使用することがよいと考えた。

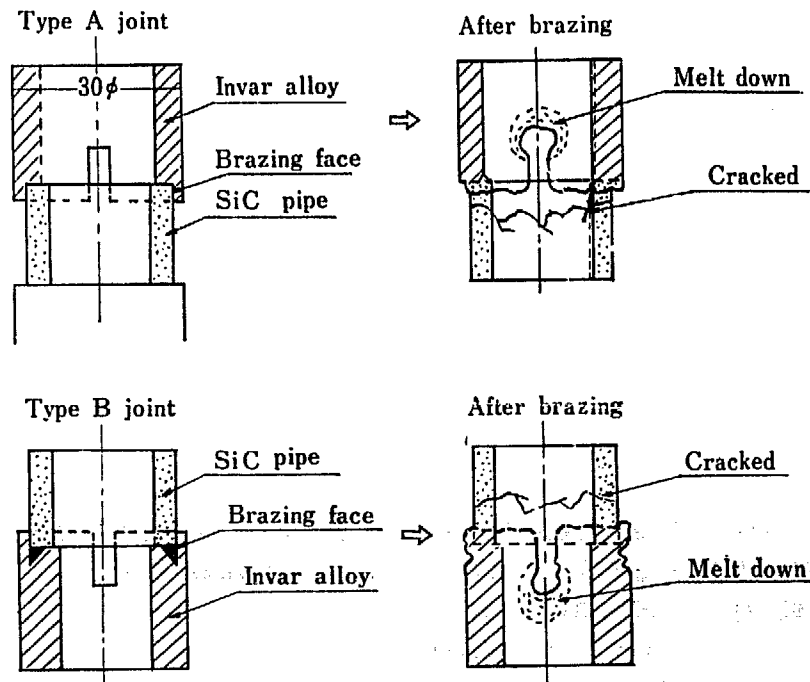


Fig. 25 Joint models for SiC terminal brazing and the results of their bonding tests

黒鉛は耐熱性が良好であると同時に、金属ターミナルとしてチタンとの接合は 6.3 で述べたようにすでに開発済みである。

以上の観点から、SiC-黒鉛-チタンの組合せによる SiC 発熱体の金属ターミナル接合試験を進めることになった。

SiC-黒鉛継手の接着性試験は Fig. 26 のような形状の継手により、筆者らの開発したペーストろう材を用いて 1400~1700°C に加熱して種々おこなった。

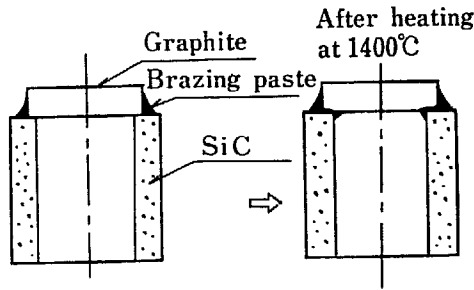


Fig. 26 Wetting test joints for SiC-graphite brazing

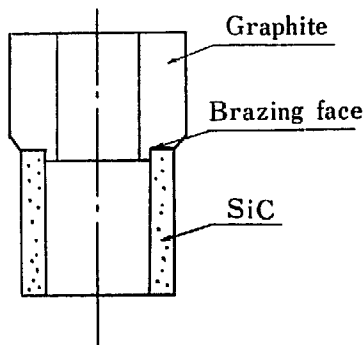


Fig. 27 Model joint for SiC-graphite brazing

試験の結果、ろう材の SiC に対するぬれはきわめて良好で、き裂の発生はみられなかった。ここで Fig. 27 に示すような継手によりろう付の最適条件はろう材の粘度を高くし、使用ろう材の量はできるだけ少量で、ろう付温度は 1400°C 以上、雰囲気ガスはアルゴンであることが望しいとするものであった。

黒鉛-チタン継手については Fig. 28 に示すような、各種の形状の継手について接合試験を進めた。A型継手は黒鉛と接触している外周つばの部分溶解して、外見上きわめてきれいに接合される。B型継手では外周つばの部分の溶解が不十分で外見が悪い。C型継手では、ろう付温度が低い場合 (1150~1200°C) はろう材の熔融のみで接着し、ろう付温度が高い場合 (1350~1400°C) はチタンの外周つばがきれいに溶解して接着する。いずれにしても、黒鉛-チタン継手の接合は

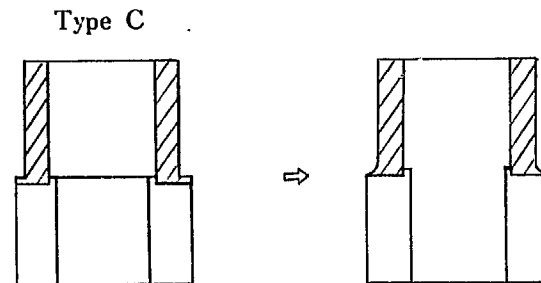
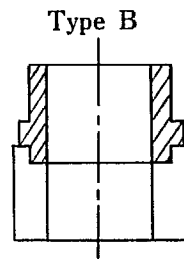
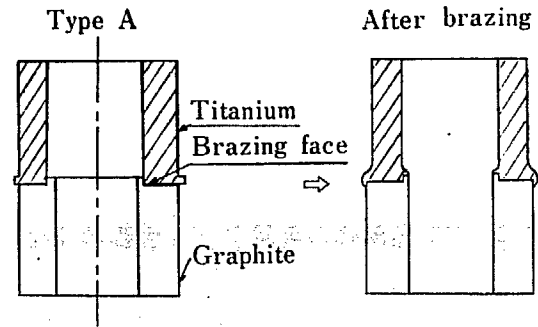


Fig. 28 Joint types for titanium-graphite brazing

ろう付条件上ほとんど問題を生じないことが明らかとなった。

SiC-黒鉛-チタン継手については Fig. 29 に示すような種々の継手形状について接合試験を実施した。ろう付順序は SiC-黒鉛を接着せしめて後、黒鉛-チタンをろう付する。これは SiC-黒鉛のろう付温度のほうが高いためである。接合試験の結果も同図に示してあるが、最終的には G 型継手が実用上の最適継手となった。このほか、黒鉛にチタン・ターミナル・ボルトをろう付で埋めこむ試みも成功した。

成形された SiC 発熱体の設計を Fig. 30 に示し、製品の写真を Photo. 31 に示す。

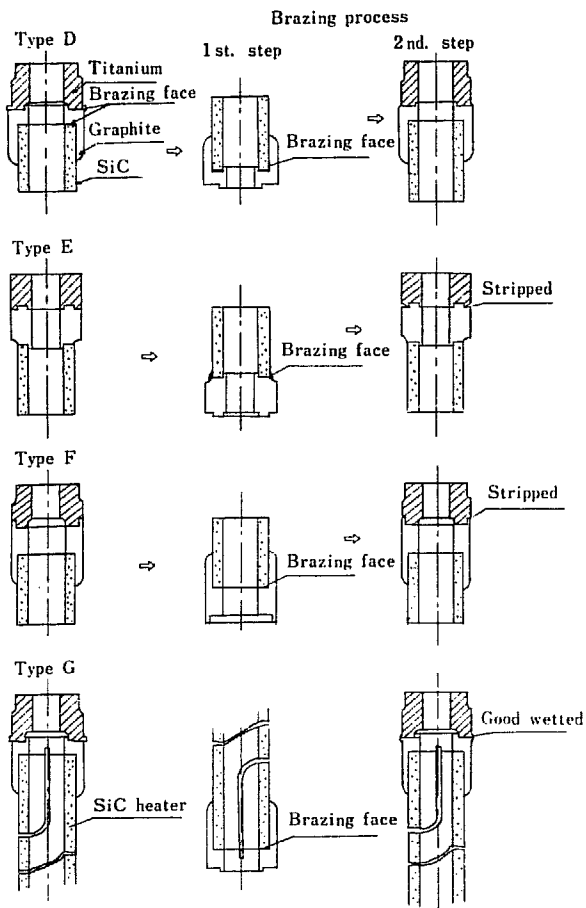


Fig. 29 Brazing joints and results of their brazing test

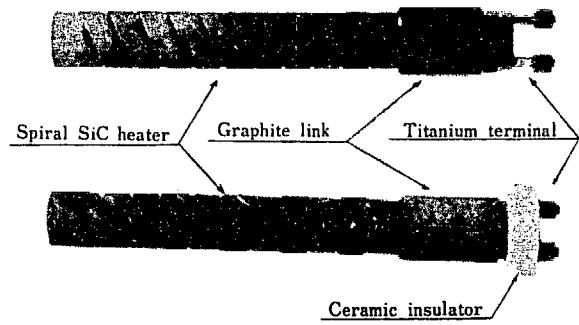


Photo. 31 Spiral SiC heaters for in-pile experiments

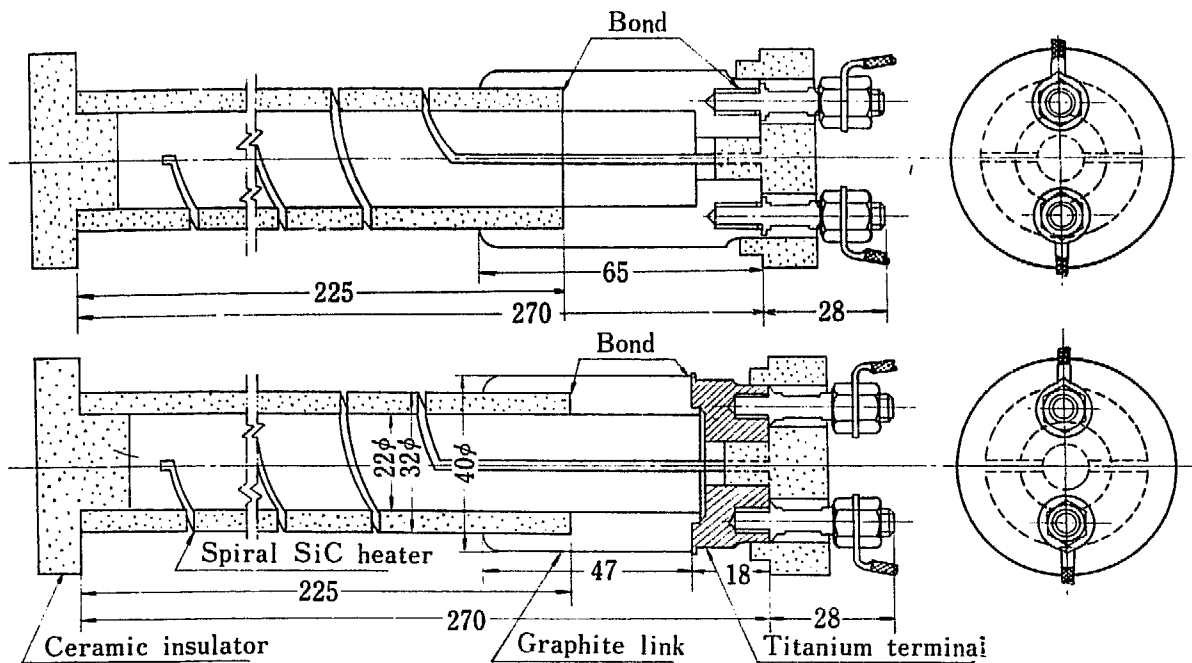


Fig. 30 Design for spiral SiC heater-titanium terminal bonding

結 言

して厚く感謝の意を表したい。

黒鉛接合法の開発研究は、現在さらに応用開発研究が続行されている。最近では、各種の分野において製品応用化の緒についたものがあるが、本格的製品応用化はこれからの段階である。

黒鉛接合法の応用化により、黒鉛材料自体の工業分野における応用面の拡大、さらに、黒鉛製品の性能の向上に役立つことが筆者らの願いである。

謝辞 本開発研究には東京大学工学部教授、日本溶接協会々長木原博博士、東京大学教授沢井善三郎博士ならびに前日本原子力研究所理事西堀栄三郎博士のご指導、ご助言により進められたものである。ここに識

文 献

- 1) *Nuclear Eng.*, 3, 479 (1958)
- 2) AECD-3861 (1952)
- 3) AERE R/E, 165 (1958)
- 4) Dragon Project 1960 Annual Report (1961)
- 5) *Welding J.*, 41, 461 (1962)
- 6) International Critical Table, 2, 471 (1933)
- 7) Metal Handbook, ASM, 1, 186 (1961)
- 8) A/CONF, 15/P/708 (1960)

付表 黒鉛接合関係取得特許一覧

A. 特許の取得

37. 1. 6	日本第 290561 号 “鉄-ニッケル系合金ろう材による黒鉛の接着法” 日本第 291561 号 “ステンレス系合金ろう材による黒鉛の接着法” 日本第 290560 号 “鉄-クロム系合金ろう材による黒鉛の接着法”
36. 2. 24	フランス第 1287617 号 “Procédé de jonction d'éléments engraphite”
38. 2. 13	イギリス第 909049 号 “Method of Bonding Graphite”
38. 3. 27	フランス第 132459 号 “Procédé de frettage des pièces en graphite par dé pot de mé taux fondus et produits industries obtenus”
38. 11. 4	日本第 413256 号 “合金ろう材による黒鉛材料のアーク溶接法”
39. 1. 8	日本第 416764 号 “金属肉盛りによる黒鉛構造物の補強法”
39. 8.	西ドイツ第 1161805 号 “Verfahren zum Verbinden von Graphiteilen durch Hartlötung”

B. 出願中

- ・アメリカ “Method of Bonding Graphite Articles with Iron-Base Brazing Alloys”
- ・イギリス “Method of Reinforcing Graphite Artictes by Depositing Fused Metals”
- ・アメリカ、西ドイツ同上
- ・黒鉛材料および炭素質材料と金属材料との接合用ろう材
- ・チタン-鉄・ニッケル合金ろうの 2 層盛りによる炭素質材料のろう付法