

研究紹介

B₄C添加による封孔効果がAl₂O₃-C-B₄C系複合材の耐食性に与える影響

1 はじめに

炭化物が添加された材料は、CO雰囲気下や酸素雰囲気下で高温熱処理することで気孔を閉塞する“封孔効果”を有することが確認されている。この封孔効果は、添加した炭化物の真密度が大きく、かつ酸化反応で生成する酸化物の真密度が小さいほど効果が大きくなる。また、CO雰囲気下では酸化物以外に炭素も生成するため、封孔効果は更に高くなる。

これまでにCO雰囲気下における封孔効果について検討を行った結果、添加する炭化物としては緩やかな酸化挙動を示すものが適していること、多量添加では封孔効果（体積膨脹）に伴う組織ひずみで強度が低下する可能性があることなどを明らかにした。

セラミックスの工業分野において、このような特性を有する材料の用途は多く、中でも製鋼工程で使用される耐火物への応用には期待が持てる。しかし、製鋼工程では酸化物と反応するスラグおよび炭素と反応する溶鋼が共存するために、気孔率低下による反応速度の減少以上に化学反応量が増し、耐食性が低下することも懸念される。本研究では、Al₂O₃-C系へB₄Cを添加した複合材を用いて、封孔効果が耐食性および耐浸潤性に与える影響について検討を行った。

2 実験

Al₂O₃/Graphite/B₄C=99/4/0-5（重量比）に調整し、2 mass%のフェノール樹脂を加えてアイリッヒミキサーで十分に混練した。混合原料はサーボモーター駆動式スクリーブレスを用いて、1st: 100 mm・sec⁻¹ (70MPa)、2nd: 155 mm・sec⁻¹ (130MPa)、3rd: 180 mm・sec⁻¹ (180MPa) の速度で3回の一軸加圧を行い100×120×75mmに成形した。成形体は250℃、4時間の乾燥を行った後、50×50×75mmに切断・加工した。加工後試料は1400℃、4時間、炭素粉末中で熱処理し、これを試験片とした。

図1に侵食試験の概略図および表1に合成スラグの化学組成を示す。試験片の中心に、φ20×40mmの孔を空け、その孔へ合成スラグが入ったφ20×40mmのSS400銑鉄ルツボ（侵食剤）をセットした。侵食試験は、試験片およびSS400銑鉄の酸化を避けるために雰囲気制御炉を用いて、1600℃、30℃・min⁻¹、保持30min、Ar雰囲気中の条件下で行った。

表1 合成スラグの化学組成

	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	SiO ₂
化学組成 / mass%	41.5	15.2	6.0	37.3

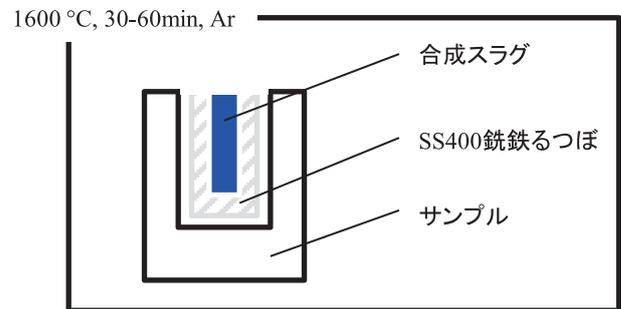


図1 侵食試験の概略図

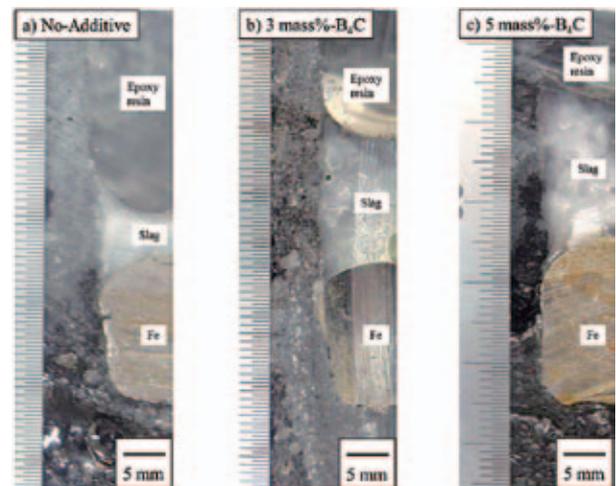


図2 侵食試験後の切断面写真

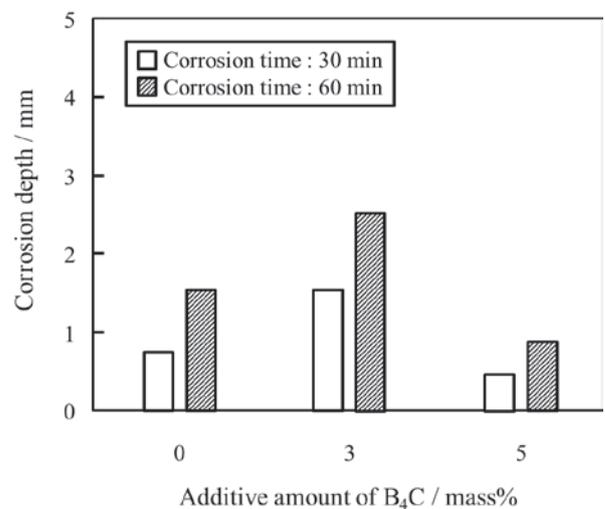


図3 侵食深さの計測結果

3 結果および考察

図2に侵食試験後の切断面写真を示す。試験後に最も侵食された箇所はスラグ-溶鋼-耐火物3層界面であり、この部位における侵食深さを計測することで耐食性を比較した。図3に侵食深さの測定結果を示す。30および60分のいずれの試験においても侵食深さは5 mass% < 無添加 < 3 mass%の順で深くなった。また、図4に示す、3層界面近傍のSEM-EDS結果をみると、5 mass% < 無添加 < 3 mass%の順でスラグ中におけるMg成分が局在化しやすくなっていた。この局在化したMg成分にはAlおよびOが共存しておりスピネルが結晶として析出しているものと推測される。図5に示すCaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO系の相平衡より、本実験で用いた合成スラグはメルウイナイトが初相である。しかし、Al₂O₃の含有量が高くなると初相はスピネルへと変化する。このことから、Mg-Al-O系の共存箇所が多いほどれんが試料の母材であるAl₂O₃が溶解したことを示唆しており、耐溶損性が低かったとみなせる。侵食深さ、微構造観察結果から、B₄C添加量が少ないところで耐溶損性の変曲点があると推測されるが、侵食試験の差がわずかであることから今回は耐食性は同等とみなした。

一方、スラグ残留高さは、無添加 < 3 mass% < 5 mass%の順で高くなっていった。図6に示す、3層界面近傍のSEM-EDSマッピング像をみても、B₄C添加ではスラグにのみ存在するCa成分の侵入が見られず、切断面観察と一致する結果となった。B₄C添加量でスラグ残留高さが高くなった理由として、B₄Cの酸化に伴う気孔率低減、気孔径の減少および炭素の生成による耐浸潤性の向上と推測される。

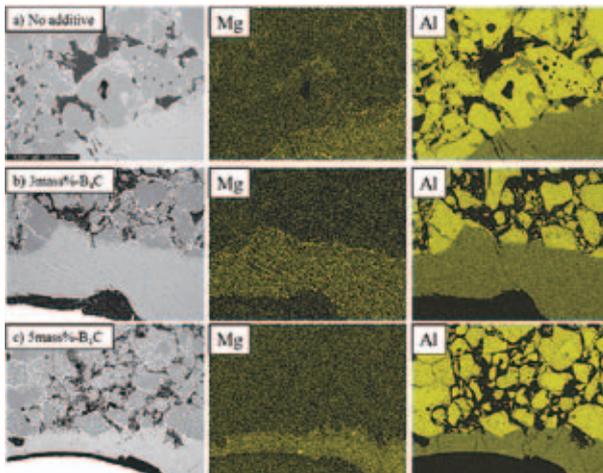


図4 各れんがにおける侵食部の元素マッピング像

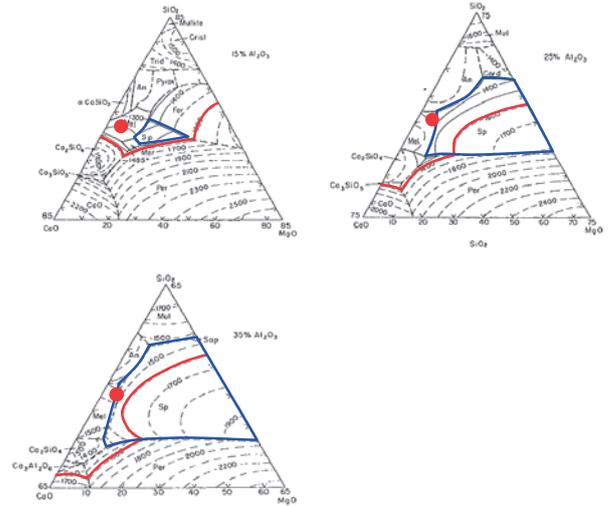


図5 CaO-Al₂O₃-MgO-SiO₂系相平衡状態図

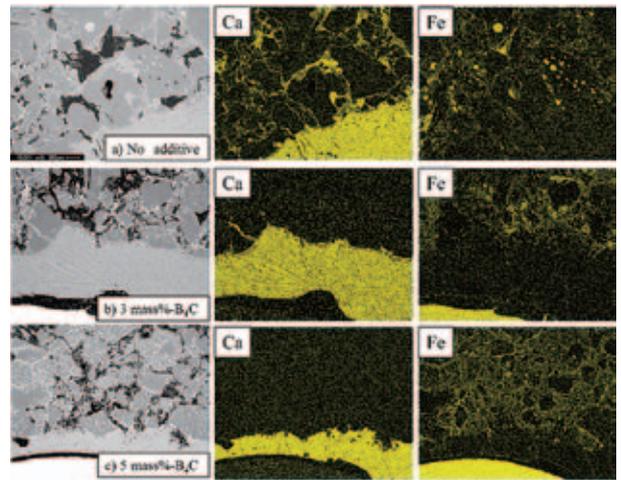


図6 各れんがにおける侵食部の元素マッピング像

4 まとめ

B₄C添加に伴う封孔効果は、耐食性を維持したまま、耐浸潤性を向上させることが可能であった。

また、Al₂O₃-C系へB₄Cを添加すると、添加量が3 mass%以下の少ない添加領域において耐食性が最も低下する変曲点が存在することが示唆された。