

## 養成技術者の研究・研修成果等

1. 養成技術者氏名：張 国軍

2. 養成カリキュラム名：セラミックスフィルター材料の特性向上技術の習得

3. 養成カリキュラムの達成状況

「シナジーセラミックスの技術開発」プロジェクトの高温エネルギー材料技術グループの中で、セラミックスフィルター材料の特性向上技術の習得を目的に、本年度は、その場反応合成によるセラミックス/窒化ホウ素複合材料の開発を行った。以下に具体的な達成状況を記す。

- ・ 気孔形成過程の検討では、ムライト/窒化ホウ素複合材料について原料組成、焼結条件、気孔率の関係を調べ、焼結の基礎技術を習得した。その場反応合成によるムライト/窒化ホウ素複合材料は、従来法によるものより特性が著しく優れていることが判り、この結果を平成15年10月に開催されたPacRim5の国際会議に発表した。また、この他に、これまでに研究してきた種々の系の窒化ホウ素複合材料について3件、国際会議に発表した。
- ・ これまでに開発してきた一連のその場反応合成によるセラミックス/窒化ホウ素複合材料についてまとめ、技術書として出版する「シナジーセラミックスⅡ」に掲載した。具体的には、SiC/窒化ホウ素複合材料、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/窒化ホウ素複合材料、SiAlON/窒化ホウ素複合材料、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/窒化ホウ素複合材料、AlN/窒化ホウ素複合材料、AlON/窒化ホウ素複合材料、ムライト/窒化ホウ素複合材料についてである。
- ・ 一連のその場反応合成によるセラミックス/窒化ホウ素複合材料の中で、高温強度及び変形許容性の優れるAlON/窒化ホウ素複合材料の応用として、鋼の連続鑄造用部品（ブレーキング）への適用の可能性が確認されたため、次のステップである組成の最適化、さらには、最適組成による実部品の製造条件を検討する実用化研究を開始し、実部品を試作することが可能となった。この内容は、極めて意義深く、平成16年2月に開催された第8回シナジーセラミックス国際シンポジウムに発表した。
- ・ さらに、セラミックス/窒化ホウ素複合材料の製鉄分野での応用拡大が狙えるため、応用先の調査を行った。その結果、上記ブレーキング部品の上流に位置する部品についても有望であることが分かった。
- ・ 一方、気孔内壁の欠陥除去の検討では、その場反応合成により生成される気孔内壁の制御を短期間で行うことは困難であると判断されたため、取り組みを中止し、上記内容を優先させた。

以上、当初の計画を越える研究者としての養成ができた。なお、ブレーキングの実用化及び応用先拡大については、シナジーセラミックスプロジェクト終了後も産業技術総合研究所に身を置き、継続して実施して行く予定である。以下成果には、この中で、最大の成果である（シナジープロジェクトの大きな成果の一つでもある）AlON/窒化ホウ素複合材料のブレーキングへの適用について述べる。

## 4. 成果

### 4.1 成果の概要

これまでに、ホウ酸アルミニウムと窒化アルミニウムのその場化学反応を利用して、高強度低弾性率と高変形許容性を有する酸窒化アルミニウム (AlON) - 窒化ホウ素 (BN) 複合材料を開発してきた。この材料は、その優れた特性から、製鉄における連続鋳造装置の部品として適用の可能性を有していることが推測されるため、この材料の連続鋳造装置部品であるブレーキングへの適用の可能性について検討した。具体的には、テストピースレベルで現用品のサイアロン-34%BN 複合材料 (実機 A) と 95%BN セラミックス (実機 B) との比較試験を行って、耐溶湯腐食性、耐摩耗性と耐熱衝撃性を評価した。その結果、開発品 3 種類は、実機 A、実機 B に比べ、耐食性が優れていた。なお、開発品 3 種類の中での差異は少なかった。一方、耐熱衝撃性の良さは、実機 A > 開発品 3 種類 > 実機 B となった。耐摩耗性は、BN 磨耗粒子の影響が不安定のため判定できなかった。熱伝導率は、開発品 3 種類と実機 A が類似しており、実機 B とは大きな差異が見られた。熱膨張率は、開発品 3 種類と実機 2 種類に差が見られた。さらに、開発した材料の中でバランスの取れた開発品 B で実機サイズのブレーキングを試作した。

### 4.2 供試体

供試体として開発品 A、開発品 B、開発品 C と比較材として実機使用品 A (実機 A と記す)、実機使用品 B (実機 B と記す) の 5 種類を用いた。開発品はその場反応合成により製作された材料で、同種の従来材 (機械的混合法で製作) に比べて、緻密で強度の高い材料である。開発品の適用先として鉄鋼製造プロセス、特に鋳造用の部品への適用可否を検討することから、比較材料としては、現在製鉄所にて鋳造用部品として使用されている SiAlON-34%BN 系 (実機 A) と 95%BN 系セラミックス (実機 B) の 2 種類を用いた。なお試料調製は全て乾式にて実施し、試験実行までは乾燥剤を入れたビニール袋に保管して、防湿対策をとった。

### 4.3 試験方法

#### 4.3.1 耐溶鋼浸食性 (耐食性)

鋳造用部品においては、鋳造する溶鋼に対する耐食性が寿命律速の一つである。耐食性は鋳造鋼種により異なるが、ここでは鋳造鋼種として連続鋳造を行っているステンレス鋼 (SUS304) を用いて、耐食性を評価した。

供試体の寸法は 45×40×20mm、比較材は約 170φ のドーナツ形状のため、共通寸法を 20×20×45mm として切り出した。試料形状が小さいため溶鋼まではアルミナ製保護管 (ニッカトー製 SSA-S : 17φ×13φ×150mmL) にて延長した。供試体は延長棒の内径寸法に切り出し、約 20mm 差込、周辺を耐火性接着剤 (アロンセラミックス) にて接合した。

電気炉には、雰囲気制御可能な 30Kw 3KHz の高周波誘導炉 (セレック樹製) を用いた。誘導炉内に坩堝 (170φ×140φ×200h のスピネル製)、鋼塊 (30φ×60mmL を約 7kg)、供試体を取り付け加熱を行った。鋼塊が熔融・所定の温度に到達したのを確認後、供試体を溶鋼中に約 80% 浸漬した。浸漬中は静止状態とした。試料は浸漬開始まで坩堝上部で待機するため予熱されることになる。炉内は Ar 雰囲気で行った。溶鋼温度は 1550℃、浸漬時間は 120 分とした。耐食性の評価は、所定部位の減寸率を現用品と比較し、その後溶損部位の顕微鏡観察により損傷形態を推測した。

#### 4.3.2 耐摩耗性

鋳造用部品においては、溶鋼と鋳型との融着が無く、鋳離れが良好でなければならぬ

い。いわゆる溶鋼に対する濡れ性がポイントである。BN 系材料は一般に耐溶鋼濡れ性に優れるため、ここではその評価は割愛した。一方、鑄造用部品は、作業中に出来たばかりの凝固シェルに引き抜きと押し付けを繰り返される。引き抜き時には湯離れを要求され、押し付け時には耐摩耗性が要求される。耐摩耗性に劣る場合、鑄造用部品は磨耗により割損する。BN 系材料は、潤滑性・湯離れ性には優れる半面、耐摩耗性に弱いことから、供試体の耐摩耗性を評価した。

耐摩耗性評価試験として、ピンオンディスク法による磨耗試験を行った。ピンには SUS304 を用いた。供試体は 40×40×10mm のプレート状とし、3×4×20mm のピンを押し付け力 10kg、回転数 30rpm の条件にて行った。耐摩耗性の評価は、磨耗試験前後での、磨耗部位の損傷深さを計測し、磨耗面の損傷状況を肉眼にて比較観察した。

#### 4.3.3 耐熱衝撃性

鑄造用部品は、通常予熱をして使用されるが、バーナーでの急加熱、あるいは受鋼開始時の急加熱等による加熱不良が亀裂・破損・湯漏れ事故につながる恐れがある。鑄造用部品の保管はシリカゲル等の防湿材により管理されているものの、セット時には周辺の耐火物築造時のモルタル等の水分により吸湿状態となる。ここでは耐熱衝撃性の評価として大気中放置→1300 or 1400 °C 加熱 (30 分) →空冷 (30 分) の繰り返しによる試験を行った。供試体は 5 種類とも同時に炉内へ入れ、同時に炉外へ取り出した。供試体としては試料 (45×40×20mm) から、45×20×20mm 形状を乾式切断機にて切り出した後、供試体とした。亀裂の有無は肉眼にて観察した。なお実機設備への適用前には溶鋼による耐熱衝撃性評価を行うが、ここでは供試体が小型であり評価できないため、実施しなかった。

#### 4.3.4 熱伝導率と熱膨張率

鑄造用部品の基礎物性値として熱伝導率と熱膨張率を測定した。測定には、それぞれ理学電機(株) 全自動レーザーフラッシュ法熱定数測定装置 (LF/TCM-FA8510B 型) と真空理工(株)製横型熱膨張計 (DLY-9500) を使用した。

### 4.4 結果及び考察

#### 4.4.1 耐溶鋼侵食性 (耐食性)

供試体は実機部品から切り出したため、供試体ごとに初期寸法がわずかに異なっている。このため溶損量の比較は初期寸法に対す試験後の寸法比率 (上下方向 5 箇所平均) とした。なお本試験においては、供試体は溶鋼への浸漬前に、十分に予熱されているため (浸漬前溶湯上で待機)、溶鋼による耐熱衝撃性は評価できない。

この結果から明らかのように、次の結果となった。

溶損大： 実機 B > 実機 A > 開発品 C > 開発品 B ≥ 開発品 A

溶損率では、開発品 A がプラスの最も大きい数字となっているのに対し、実機 A、実機 B はマイナスとなっている。これは開発品 A が開発品 C に比べ、溶損が少なく、かつ付着物があるため、見掛上、寸法が増加している。実機品は共に溶損量が大きいため、マイナス (減寸) している。開発品の溶損は BN 量に比例しており、BN 量の少ないほど溶損が少ない。実機 A、B に比較して少ない。

供試体を上下方向に中央で切断して、稼動面を中心に試験後の試料外観状況と切断面の顕微鏡観察を行った。切断面写真からは開発品 B がほとんど溶損していないことが、また、実機 A がスラグライン部を中心に溶損していることが観察される。

反射顕微鏡の稼動面連続写真を見ると、実機 A の界面は凹凸が多く、開発品 3 種では凹凸が少なく BN 量の多い材料ほどなだらかである。実機 A では稼動面の組織劣化が損耗律速であるのに対し、開発品の 3 種類は材料が緻密ゆえに BN の溶損が損耗律速している

ものと判断される。材料の耐食性の観点からすると開発品の3種類が実機 A に比べると優れていると考えられる。実機 B は損耗が激しく耐食性は劣る。

以上の観察結果より、供試体の損傷メカニズムは次のように推測される

開発品 A：溶損（劣化層が少ない）

開発品 B、C：溶損（劣化層がほとんど見られない）

実機 A：組織の劣化→溶損（溶損していないところは組織が劣化）

実機 B：溶損（界面に付着物が見られない）

#### 4.4.2 耐摩耗性

BN 系材料の磨耗は BN 粉が潤滑材として作用するため、BN 粒子が供試体とピンの間に入り込んだ場合とそうでない場合とで磨耗に大きな差異が生ずる。今回は潤滑材として作用しなかった結果と判断してされる。

#### 4.4.3 耐熱衝撃性

耐熱衝撃性試験として RT→1300°C（大気炉）或いは 1400°C（大気炉）⇔空冷 5 サイクルでの評価を実施。開発品の3種類は共に 2~3 サイクル目から稜線あるいは表層が剥離した。表層の剥離後、亀裂は見られなかった。実機 A は 1300°C、1400°C 共に亀裂は発生しなかった（1400°C の 2 サイクル目で表層に極微細な亀裂が認められたが、その後表層がガラス化したため、5 サイクル目では微亀裂が消滅した）。実機 B は 1300°C、1400°C 共に小亀裂が発生した。1300°C、1400°C の結果より耐熱衝撃性は次のように評価される。

耐熱衝撃性良好：実機 A > 開発品 B = 開発品 C > 開発品 A > 実機 B

#### 4.4.4 熱伝導率と熱膨張率

開発品 3 種類と実機 2 種類の熱伝導率（室温、300°C、800°C）を測定した。開発品 3 種類の熱伝導率はほぼ同じである。BN 含有量の高い実機 B は 32-39W/mK であり、実機 A、開発品 3 種類に比べ熱伝導率が高い。また全ての材料が温度の上昇と共に低下傾向を示した。

熱伝導率 高い：実機 B > 開発品 3 種類 > 実機 A

開発品 3 種類と実機 2 種類の熱膨張率を室温から 1500°C まで測定した。開発品 3 種類の温度と熱膨張率の関係は類似している。BN 含有量と熱膨張の関係から実機 A は外れており、開発品とは材料系が異なっている。

熱膨張率 高い：開発品 A ≥ 開発品 B ≥ 開発品 C > 実機 A > 実機 C

#### 4.5 結果のまとめ

開発品 3 種類は、実機 A、実機 B（鋼の casting 用部品プロパー材）に比べ、耐食性が優れていた。開発品 3 種類の中での差異は少ない。一方耐熱衝撃性は 3 種類とも稜線剥離、表層剥離しており実機 A（SiAlON-BN 系）に比べ劣っている。耐摩耗性は、BN 磨耗粒子の影響が不安定のため判定できなかった。熱伝導率は開発品 3 種類と実機 A が類似、実機 B とは大きな差異が見られた。熱膨張率は開発品 3 種類と実機 2 種類に差が見られた。実機 A は BN 量に対して熱膨張率が小さいことから、粒度配合、気孔径分布等による材料組織の調整が開発品 3 種類とは異なっていると思われる。（単に BN 量の問題ではない様である）。

定性的には以下のように評価される。

耐食性： 良 開発品 A ≥ 開発品 B > 開発品 C > 実機 A >> 実機 B

耐摩耗性： 磨耗粉が潤滑材料として働く場合には、BN 量の多い方が優れており、一律の評価はできない。

耐熱衝撃性： 良 実機 A>開発品 3 種類>実機 B

以上の結果、開発品は溶損が寿命律速となる条件下で、予熱、温度差に注意を払って使用すれば、現用材（実機 A, B）に比べ、長寿命化に貢献できる可能性を持っている。開発品 3 種類の中ではバランスのとれた開発品 B が優れていると判断される。なお開発品は、ともに熱膨張率が実機材に比べ高いことから、使用に当たっては膨張代等のとりかたに注意が必要である。

この様に、実用化に向けての第一段階としてはあるが、試験片レベルでの酸化アルミニウム（AlON）- 窒化ホウ素（BN）複合材料の連続 casting 装置部品ブレーキリングへの適用の可能性を実証し、目的を達成した。さらに、第二段階を先取りすべく、開発材料（開発品 B）による実部品の製造技術確立を現行部品を供給しているメーカーで行い、計画以上の成果を得た。今後、この試作品の実機による評価に繋がることを期待する。

## 5. 成果の対外的発表等

(1) 論文発表（論文掲載済、または査読済を対象。コピーを添付。）

- 1) 張 国軍、楊 建鋒、安藤元英、大司達樹、神崎修三 “Mullite-Boron Nitride Composite with High Strength and Low Elasticity”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 87 [2] 296-298 (2004).
- 2) 張 国軍、楊 建鋒、安藤元英、大司達樹、神崎修三 “Reactive synthesis of Alumina-Boron Nitride Composites”, *Acta Mater.*, 52 [7] 1823-35 (2004).
- 3) 張 国軍、楊 建鋒、安藤元英、大司達樹、神崎修三, “In-Situ Reaction Synthesis of Oxide-Boron Nitride Composites”, *Adv. Eng. Mater.*, 5 [10] (2003).

(2) 口頭発表（発表済を対象。予稿集のコピーを添付。）

- 1) 張 国軍、安藤元英、楊 建鋒、大司達樹、神崎修三 “Reaction Synthesis of Boron Nitride-Containing Composites and Applications in Steel Industry”, *The 8<sup>th</sup> International Symposium on Synergy Ceramics*, 2004/2/5.
- 2) 張 国軍、安藤元英、楊 建鋒、大司達樹、神崎修三 “Reaction Synthesis of High Performance of Boron Nitride-Containing Composites (BNCC)”, *4<sup>th</sup> International Symposium on Nitride*, Mons, Belgium, 2003/11/8.
- 3) 張 国軍、安藤元英、楊 建鋒、大司達樹、神崎修三, “Synergetic Improvement of Properties in Hexagonal Boron Nitride-Containing Composites by In Situ Synthesis Strategy”, *PacRim5*, Nagoya, Japan, 2003/10/1.
- 4) 張 国軍、楊 建鋒、安藤元英、大司達樹、神崎修三, “High Strength Oxide-Boron Nitride Composites (OXBN) Prepared by In Situ Reactive Synthesis”, *PacRim5*, Nagoya, Japan, 2003/10/2.
- 5) 張 国軍、安藤元英、楊 建鋒、大司達樹、神崎修三, “Hexagonal Boron Nitride-Containing Composites: Reaction Synthesis, Microstructures and Mechanical Properties”, *EUROMAT 2002*, Lausanne, Switzerland, 2003/9/2.

(3) 特許等（出願番号を記載）

なし