

© 1982 ISIJ

耐熱セラミックの設計



山下 肇*

Technical Design of Endurable Ceramic

Hajime YAMASHITA

1. はじめに

鉄とセラミックは有史以前から深いかかわりを持っている。歴史的には火を囲む容器として発達してきた耐火れんがの発祥は明らかにされていない。それは耐火れんがの形体を持つ古代のれんがは火を囲む容器すなわち炉の構築ばかりでなく、建築の用途にも供せられていたと考えられるからである。身近に転がっている石のそばで火を使うと焚火が安定し、さらに転石で火の周りを囲い風による吹き消えを防ぐことをおぼえ、また適当に風を入れる石囲いの組み合わせによつて火勢が強くなり、石の一部が溶けてガラスになるほどの高温度が得られることに気付くまでには想像を絶する程の長時間が必要であつたろう。この間に高温度をとじこめることができる天然石の種類は経験的に選択が行われ、ついに強火によつて「割れ」や「はねとび」の起りにくい石を見付けたであらう。それが砂岩に属する「抗火石」であつた。この利用に至るまでは、火は食物の煮炊き以上には発展せず、温度を上げる炉の概念には至らなかつたと考えられる。

抗火石以外のたいていの天然石はいわゆるスポーリング現象で割れ飛んでしまう。また火に強い深成岩類の転石があつても、その硬さには当時の石器による加工では歯が立たなかつたであらうと想像される。従つて先人達が耐火物の始まりとして酸性砂岩の有用性、すなわち空隙が多く珪砂粒を主体とした比較的均質性に富み熱衝撃に耐える性質を見出し、加工性と耐熱性に着眼したのは経験工学として今日まで発展してきた耐火物の夜明けであつた。

抗火石を手で持ちやすい大きさに切り出し、積み重ねる組み合わせ構造へと進み、その合わせ面にセメントとして使う粘土の利用へと発展し、さらに高温で焼き固まる粘土から耐火れんがの製造へと繋がるのである。また耐火物としての壁を重ねすぎると内部の温度が上がりすぎ溶滅することを発見し、炉壁の延命策としての冷却効果を文化として伝承したのである。この抗火石の利用が青銅器文明を生み人工抗火石としての耐火物となり広く

冶金に利用されてきた。

2. 今日の耐火れんが

耐火れんがはおおむね天然原料の開発と利用技術が主流となつて発展してきた。耐火物用鉱山の開発も欧米先進国によつて金属資源と同様に世界の主な鉱山は今世紀初頭にほとんど資本的に押さえられた。1930年代になつて人工鉱物からの焼結技術開発が進んだ、なかでも航空機エンジン用点火栓碍子の開発要求から人工原料の利用が活発化した。人工原料による成分、純度、粒度、形などの精密化利用技術ならびに精製法がニューセラミックの誕生であつたといえる。今日鉄鋼業で使用されている高耐食性耐火れんがは天然産原料からほとんどすべて精製原料に転換された。この移り変わりは昭和25年から55年の30年間に明瞭に現れている。図1は粗鋼年産とその耐火れんが原単位を年度別に示したものである。昭和48年のオイルショックまでの鉄鋼業伸長期の間に4つのエポックがあつた。第1はクロマグれんがによる平炉の塩基性操業であり、第2期はドロマイトれんがの出現とクロマグからマグクロれんがへの転換が進む昭和33年である。第3期は転炉の大形化が進む37年で平炉の衰退が始まりマグクロれんがの出荷は峠を越えた。第4期は耐火れんが全体の峠である昭和45

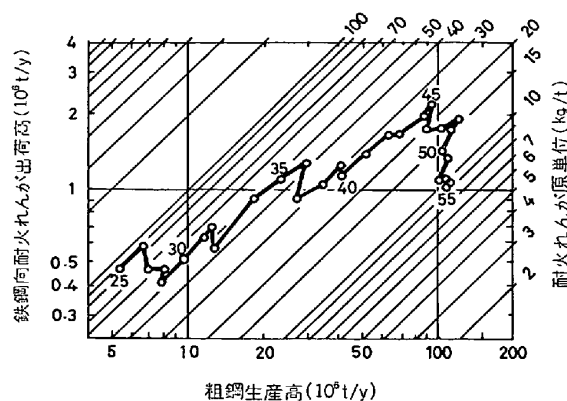


図1 粗鋼生産と耐火れんが原単位の推移

昭和57年5月7日受付 (Received May 7, 1982) (依頼解説)

* 東芝セラミックス(株)刈谷工場 (Kariya Works, Toshiba Ceramics, Co., Ltd., 1 Minamifuji Ogakie-cho Kariya 448)

表 1 最近のセラミック特性の対比

種 類		かさ比重 g/cm ³	最大粒子径 μ	曲げ強さ kgf/mm ²	耐熱衝撃値 dT _c (°C)	破壊じん性 K _{1c} (MN m ^{-3/2})
耐火物	92% Al ₂ O ₃ 質	2.4	4 500	3.5	(600)	(2)
	Al ₂ O ₃ (78%)-C質	2.95	5 000	2.5	(700~800)	(2)
	MgO(77%)-C質	2.9	5 000	1.5	(400~500)	(2)
	SiC(90%)-SN質	2.57	4 000	3.5	(800)	(3)
高強 度	内 部 強 器 高 圧 磁 器	2.4~2.53	50	18.5	130	(3~4)
	97 モル% ZrO ₂	6.0	30	100.	240	9~10
高 密 度	高 密 度 器 窒 化 珪 素	3.2~3.3	5	65~120	500~1 000	5~7
	炭 化 珪 素	3.1~3.2	5	45~90	300~360	4~5
耐摩耗92% Al ₂ O ₃		3.24	25	22.0	240	5.1
高純度99.7% Al ₂ O ₃		3.97	50	35.0	230	5.6
電解質90モル% ZrO ₂		5.6	40	20.0	100	(3.0)
繊維質軽量 Al ₂ O ₃		0.8	3*	1.0	(>1 000)	—

*Al₂O₃セシの直径、()付数値は推定を含む

年で連続鋳造機が軌道に乗り、鋼の取鍋処理を可能にしたスライディングノズル方式の本格的採用期であり、以降これらの導入に従ってれんが原単位は低下傾向を示す。一方鋼材の平均歩留りは、81.2%から90.4%へと約10%の向上を示した。

この間の耐火れんがを原材料面から概括すると、第3期までは天然原料を対象にした主に浸食と割れの面からの改良期であった。以降この浸食機構の解析事例¹⁾から、浸食に先駆する浸潤防止が耐火れんがが寿命の延長に効果的であるとされ炭素材料の積極的な活用としての成分複合化へと発展する。炉外精練の多用¹⁾に伴い出鋼温度の上昇とますます過酷な条件に対応するため耐火れんがの組織は緻密化へと進展する。最近の耐火れんが品質について、高炉、転炉、電弧炉、鍋精練、ゲートバルブなどに使用される代表的な4種類について、粒子の大きさと強度ならびに壊れやすさの特性としてハッセルマン法による ΔT_c と破壊じん性値を対比して表1に示した。

これら耐火れんがの気孔率を気孔直径の分布から対比しさらに窒化珪素(Si₃N₄)セラミックの製法による相違を合わせて図2に示した。溶鋼の浸入条件の一例として接触角100°、溶鋼ヘッド1mの臨界孔径算出値15μを記載した。耐火れんがの物性値は操炉条件¹⁾に密接した特性として今日の数値になっている訳であるが、セラミック全般から対比した場合、将来指向すべき方向を示唆しているのではないか。

3. セラミックの特長

動物の角に語源を持つセラミックは狭義には陶磁器のことである。うまく本質をとらえた言葉であり、固くて曲がらずに壊れてしまうのがセラミックであり硬脆材料といわれるゆえんである。古代石器の加工は打ち欠き方法か摩滅の方法によつて鋭利な石器を作りあげた。これらの方法は今日のセラミック加工法の原理と同じであつて、工具として硬度の高いダイヤモンドや立方晶窒化硼素(BN)を使い動力を応用し加工速度を高めているの

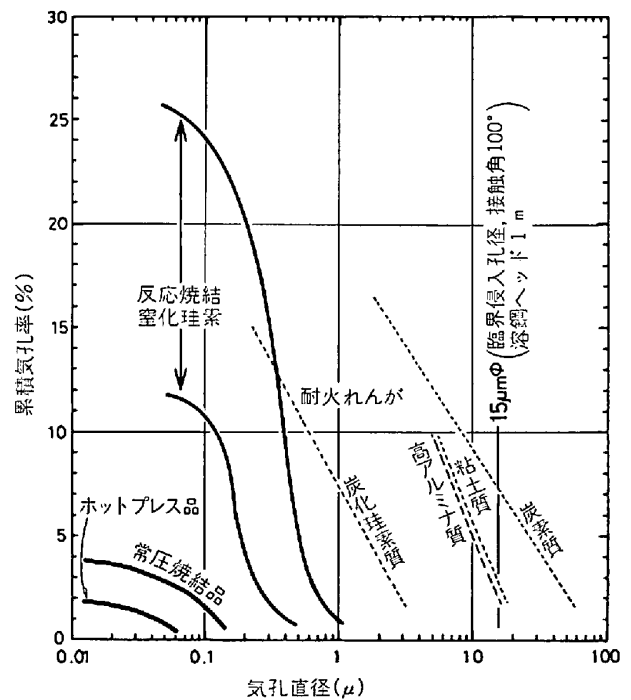


図 2 窒化珪素と耐火れんがの細気孔分布

である。一般金属の切削加工に見る引き剥がし方法とは基本的に異なっている面であるが、展性や延性を利用する加工方法以外ではセラミックの加工は可能である。

金属結晶は元素が稠密充填を成して格子配列したものであり、多くの金属結晶は単一元素から結晶子を構成している。酸化物セラミックの結晶は金属元素と酸素の4(6,8)配位から成る、単位胞で構成された格子配列から成り立方晶、六方晶、正方晶、斜方晶などの形態をとる。この結晶格子点に位置する原子の拘束状態の違いが金属では塑性を現し、複数箇元素化合物から成るセラミックでは脆性が現われる。金属の塑性については昭和53年に映画「生きている金属」²⁾に撮影されているように、結晶中で転移群の継続発生の模様と移動が映し出され物質移動が時には結晶粒界を越えて行われることが知

見できる。これらの転移群の発生点が消費された状態が加工硬化や疲労硬化の現象であり金属の脆性破壊に繋がるのであるが、この点セラミックは終始、緊張硬化した材料といえるだろう。今日の優れた高分解能電顕でも軽元素から成るセラミックは電子線コントラストが得難く観察しにくいとされているのは残念である。いずれにせよセラミックの変形は、化学反応エネルギーレベルではその融点近くの高温度域で粒界滑りか、格子面の滑りしか起こり得ないのでわずかの塑性変形に多くの期待をかけられないことになる。

セラミックの製法、特に圧粉体を造る時にもこの硬脆性が原因で金属の圧粉体のように密度を高くすることができない。そのためセラミックは約 50% 密度の圧粉体から焼結工程で高密度化する方法を採る。焼結時の 50% の緻密化を行う時に約 20% の線収縮変化が起こること、さらに 50% 密度の圧粉体は断熱材料と同等に熱伝導が低いことが障害となつて大形セラミックの製造を困難にしている。一方この 50% 空隙率の圧粉体焼結過程では物質移動は起こりやすく塑性変形を行わせることができる。例えば 60 mm 厚さのアルミナ Al_2O_3 圧粉体を焼結過程中に 2 つ折りにして 100 mm 厚さにき裂なく焼結させることができる。このような焼結温度領域の特性利用法がホットプレス焼結法であり、セラミック微粉末がわずかに結晶成長する温度のもつて見掛けの塑性変形によって粉体粒子間の空隙を押し出し高密度化することができるのである。

仕上げた結晶表面でも原子オーダーの凹凸を皆無にすることはできない。電子顕微鏡で写し出される結晶界面には常に結晶格子の端部や島や空孔が存在している。摩擦現象の一つである融着はマイクロでは格子端に存在する原子 1 箇の離脱するエネルギーに相当する現象となる。従つて格子点から離脱しにくい複数箇の原子から成る結晶格子のセラミックは脆性であると同時にこの種のマイクロな摩擦には金属に較べ強いことがわかる。このことは高純度 Al を Fe ロール間に通すことで Fe を拾いあげてしまうこと、金属材料同士から成る超精密ベアリングでは精度の保持が困難になることなどからもわかる。

4. 高温度とセラミック

高温度の計測に使用する Pt 系熱電対には高純度 Al_2O_3 磁器製の絶縁管と保護管が多く使用されている。表 1 に示したこの Al_2O_3 磁器の ΔT_c は耐火れんがに較べ低く急激な温度変化や気液界面での熱歪みで破壊することがある。臨界熱衝撃温度差 (ΔT_c) と破壊強度レベルの関係図を模式的に示したのが図 3 である。熱衝撃に対する耐性は形状因子が大きく作用する、溶鋼中 [O] センサーとしての安定化ジルコニア (SZ) ZrO_2 電解質³⁾ は表 1 に見るように ΔT_c は $100^\circ C$ と低い十分に使用に耐えるのは形状が小さいためであろう。

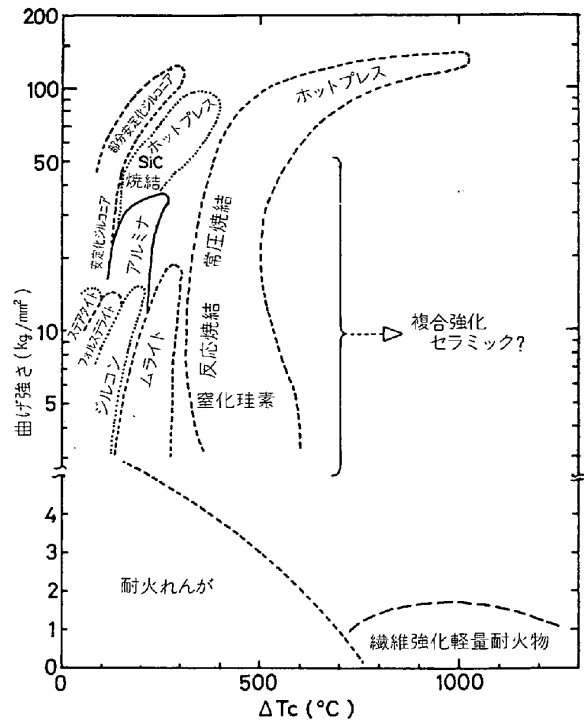


図 3 破壊強度と臨界熱衝撃温度差との関係図

非酸化物セラミックは Si_3N_4 や SiC を主体とする高温高強度材料が研究され、用途開発が加速されていて耐熱金属にくらべて高温耐熱性に優れていることから期待されるセラミックである。その製法は窒化 (炭化) 反応を利用した反応焼結法 (RB) から加圧焼結法 (HP) さらに液相生成添加剤による常圧焼結法 (NS) から雰囲気ガス圧を加圧する方法などが開発的規模で進められ、難焼結材料の緻密化焼結体が開発されている。

高強度セラミックとして高圧碍子磁器で行われている内部応力強化法がある。焼結時に熱膨張係数 α の大きい粒子が均質に混在することによって製品内部に圧縮応力を内在させることになり、セラミックの特長である低い引張強さを内在する応力分だけ増大させるものである。 ZrO_2 は単斜晶系であり $1250^\circ C$ と $1000^\circ C$ の間で高温形の正方晶系と可逆変態のヒステリシスループをとる性質を持つ。この結晶格子を焼結時に、 MgO 、 CaO 、 Y_2O_3 などを正方晶格子に固溶させて立方晶と成し、約 20% の部分安定化 (PSZ) を計つた 2 相結晶⁴⁾ セラミックとすると、残つた未安定化相は大きな圧縮応力を内蔵した形で 1 部は単斜晶系になり分散析出強化され表 1 に見る破壊強度、じん性を得ることができる。しかし高温材料ことに ZrO_2 の持つ高融点を生かす用途温度では変態点温度以上になり意図した強化は緩和されてしまうことになる。また内部歪みが大きいため欠陥の存在によっては破壊に繋がることになり大形セラミックには不向の要素がある。

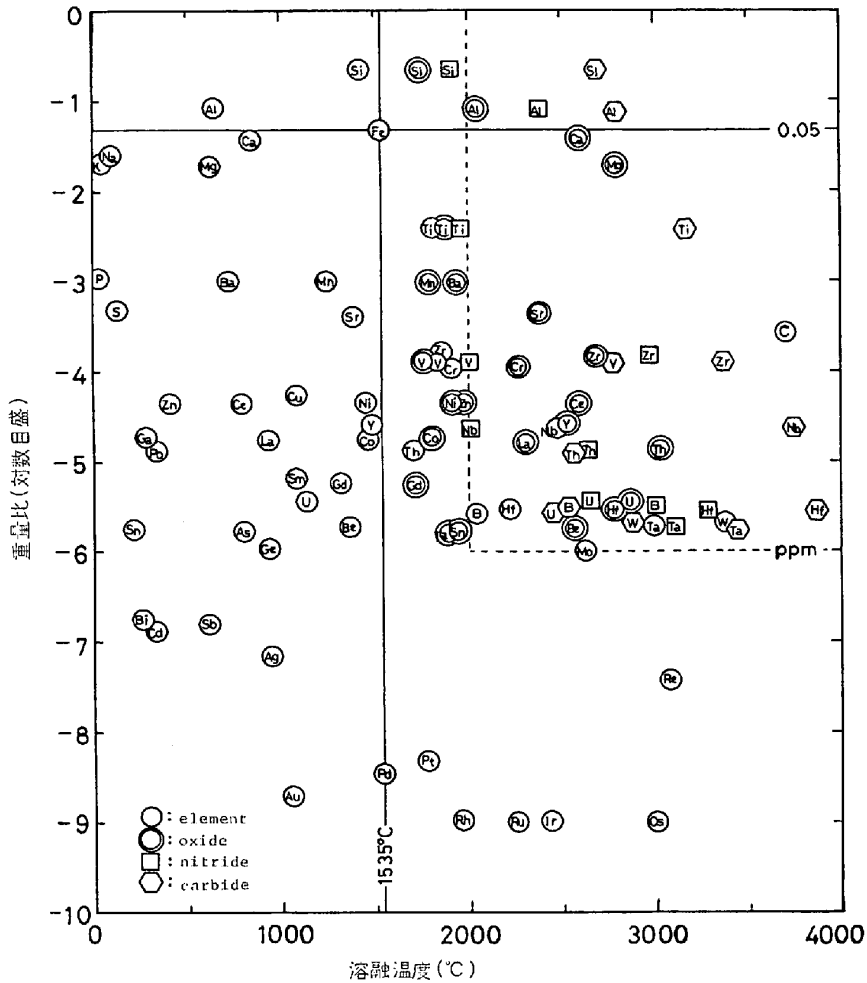


図 4 地殻構成元素比と高融点化合物

5. セラミックのデザイン

耐火物は古来からいかに上手に熱を逃がしてやるかが重要な設計ポイントであり、それによつて耐火物自体の溶融と損耗を減じてきたのである。冷却効果が期待できない最も酷しい使用用途は、炉中の支持構造部材や高温融体に浸る材料で、温度、化学反応、応力ならびに摩擦などをこらむ。一般に材料は融点 (K) の約 50% の温度で原子の熱振動が活発になり、反応性や物質移動が起こりやすくなる。そのために性能向上は高融点材料を指向することになる。高融点材料のうち複化合物を除いた融点とその元素の地殻構成比率⁵⁾とを対比して図 4 に示した。点線は 2000°C と構成比 ppm とを結んだ範囲であり、Fe の値は交線で示した。放射性とか毒性のあるものを除外して大量に利用し得る高融点の単一化合物は酸化物で Al₂O₃, CaO, MgO, ZrO₂, Y₂O₃ 非酸化物で SiC, Si₃N₄, AlN, ZrN および C などに限定され、これらを複組合せ合わせた材料が利用可能ということになる。特に高融点材料の多い希土類元素化合物の利用度は今後ますます盛んになると考えられる。

高融点材料の一つである Al₂O₃ は前記した熱電対保護管のほか点火栓碍子や IC 基板など絶縁材料として広く利用されている。その熱衝撃の特性は表 1, 図 3 に見るとおり決して高いとはいえないが設計上配慮された使用例として、高圧ナトリウムランプの発光管⁶⁾があげられる。標準形 400 W 用の発光管は直径 8 mm 長さ 114 mm で管肉厚さ 0.75 mm の透光性 (92~96% 透過率) Al₂O₃ 管を使用し、緩衝設計支持体でグローブにセットされ外気を遮断する構造になっている。発光管は点灯後約 3 min で内圧力は 5 atm 以上管壁温度は 1250°C (端部は 700°C) 以上に達し、毎日の繰り返し使用によく耐え約数年間の寿命があり電極部のセラミックセメントの熱、化学的な劣化で寿命は律速される。このセメントの改良開発でさらに管壁温度を高くすることができる。とランプの演色性をさらに高くすることができる。

軽量形断熱材料としては再突入温度 1600°C 以上をクリアしたスペースシャトルの熱保護システムに使用されたセラミックタイル⁷⁾がある。これは主に SiO₂ ガラス繊維を使用し衝撃波熱の激しい場所には融除材として高融点、低熱伝導率、熱分解形で昇華や蒸発の潜熱吸

収材料を複合使用している。さらに接合方法に多層接着構造を採り優れた設計が織り込まれている。

繊維強化材料は数多く身近に見られるが最近の一例として繊維質軽量 Al_2O_3 を表1に示した。これは、多結晶 Al_2O_3 繊維と粉末を使用した複合材で熱衝撃に強い特性を持っている。特に比重が小さく従って比強度は緻密質耐火れんがに匹敵している。また熱容量が低いいためセラミック部品焼結用の棚材料として省エネルギーの観点から使用され始めた。

エンジニアリングセラミックとして高温高強度材料が指向されている。地上は酸素活性の世界であるため非酸化物系材料には酸化に対する抵抗性を兼ね備えた特性を付与しなければならない。この点 SiC や Si_3N_4 あるいは珪化物は SiO_2 質皮膜を有効に利用する技術のもとにますます有望な材料となる。

セラミックの特性から衝撃強度は $0.1 \text{ kg}\cdot\text{m}/\text{cm}^2$ 程度しか望めそうにない。限られた高融点材料を有効に利用するために、セラミックの設計は衝撃エネルギーの吸収緩和と冷却熱の再利用を含め熱バランスのとれたシステムにおける材料として設計することであり、これからの耐火物セラミックの姿であると考える。

文 献

- 1) たとえば, 杉田 清: 鉄と鋼, 65 (1979) 9, p. 115;
飯田義治: 鉄と鋼, 67 (1981) 2, p. 6, 第102回講演大会討論会報告, I 高炉における計測技術, II 連铸時の酸化物系非金属介在物の挙動: 鉄と鋼, 68 (1982) 2, p. 166
- 2) 鹿島映画(株): 日本学術振興会企画 (1978) 3
- 3) たとえば, 永田和宏, 後藤和弘: 鉄と鋼, 67 (1981) 11, p. 1899; 永田和宏, 中西恭二, 数土文夫, 後藤和弘: 鉄と鋼, 68 (1982) 2, p. 277; W. D. TUOHIG: Amer. Ceram. Soc. Bull, 60 (1981) 12, p. 1278
- 4) J. B. WACHTMAN: Amer. Ceram. Soc. Bull, 61 (1982) 2, p. 218
- 5) 東京天文台編纂: 理科年表, 50 (1977) 地 70
- 6) たとえば, 一ノ瀬昇, 吉田博幸: 東芝レビュー, 33 (1982) 2, p. 124
- 7) B. J. DUNBAR, L. J. KORB, C. A. MORANT, R. M. CALLAND, C. S. THATCHER, W. SCHRAMM, J. D. BUCKLEY, G. STROUHAL, J. J. GANGLER, D. B. LEISER, M. SMITH, H. E. GOLDSTEIN, C. W. NEWQUIST, A. M. PFISTER, A. D. MILLER, W. D. SCOTT, P. R. BECKER, and J. I. MUELLER: Amer. Ceram. Soc. Bull, 60 (1981), p. 1180