

技 術 論 文

SiC セラミックス耐摩耗複合材料の開発及び活用 Development of SiC Ceramics Composite Material for Wear Resistance and Its Applications



技術開発センター
商品・生産技術開発室 主任
博士(工学) 肖 陽
Yang Xiao

技術開発センター
商品・生産技術開発室 係長
花田 喜嗣
Yoshitsugu Hanada

技術開発センター
センター長
博士(工学) 永吉 英昭
Hideaki Nagayoshi

要 旨

当社が開発した SiC セラミックス複合材料は耐摩耗性が良好で熱伝導率が高く、また耐酸化腐食性、耐熱衝撃性にも優れている。さらに、一般的な SiC セラミックス製造方法に比べ非常に加工性に富んだ製法を確立することに成功した。これらの特徴を活かすことで、これまで以上に従来のセラミックスの適用範囲が広がり、製鉄所内各種設備の長寿命化やメンテナンス費用の低減に貢献できるようになる。本稿では、SiC セラミックス複合材料の耐滑り摩耗性および耐衝突摩耗性を調査し、特に高温雰囲気下で良好な結果を得た。今後の取り組みとしては、高温で摩耗が激しい所で使われる実製品への適用にチャレンジする。

Synopsis:

SiC ceramics composite material developed by FUJICO is with the high performance of wear resistance and thermal conductivity. Furthermore, it has the characteristics of oxidation corrosion resistance and thermal shock resistance. And it is established this developed process is much richer workability than normal process. To utilize these characterizes can extend the adaptation range of ceramics more than ever. And it is also contributes to prolong the life and to decrease the maintenance of various facilities in ironworks. In this paper, the abilities of sliding wear resistance and impact wear resistance, especially, the characteristics under high-temperature of SiC ceramics composite material are researched. In the future, it is challenged to be used practically at high temperature and acute wear places in steel works.

1. 緒言

当社が開発に取り組んでいる SiC セラミックス複合材料は、従来材の一般 SiC よりも耐摩耗性が良好であり、高温下でも耐酸化性および耐熱衝撃性に優れている。さらには高い熱伝導性も兼ね備えていることから、熱歪が生じにくく高温環境において適応しやすい材料となっている。そのため、開発した SiC セラミックス複合材料はこれまで既存の耐摩耗材料で解決できなかった耐摩耗性、耐熱性、耐腐食性が要求される分野に

おいて、コスト面も含めて、新しい展開が大いに期待できる。

高温で耐摩耗性を要求される部材に関して、これまでは安価なアルミナセラミックスや、冷却設備を備えた鉄系耐摩耗材が主流であった。しかし、高温雰囲気下においては、常温時よりも遥かに耐摩耗性が低下するため、十分な耐久性が得られないため、交換頻度を多くするか、もしくは過剰に肉厚を持たせ寿命を延ばす措置が現状行われている。補修頻度の増加や設備部

材の重量増加により、費用や工期が増し、それに伴い、作業者の肉体的負担も大きくなると考えられる。近年、設備の低コスト化や長寿命化が求められる中、今回開発した材料の普及は今後の産業発展に欠かせないものと考えられる。

当社では、現状の問題を解決する一つの提案として、開発した SiC 材特性評価を行い、ニーズにあった新しい耐摩耗複合材料としての実用化を進めている。

また一方で、当社の主力製品であるロール・ローラー分野では、国内外の製鉄所にハイス材製品を中心に納めており、長年にわたる実績から、高い評価を頂いている。これまで圧延ラインの中で主に粗・中間スタンドを対象に営業活動を行ってきたが、近年では最終ライン工程の仕上げスタンドにも商品展開を図る。現在、棒線圧延の仕上げスタンドでは、最終径の仕上げと、異形の場合であれば節転写の機能が必要なため、非常に摩耗に強い超硬材を採用しているメーカーが多い。しかし、超硬材製ロールは非常に高価で、かつ熱衝撃による破断防止のため大掛かりな冷却設備を必要とすることから、多額の費用がかかり、メーカーとしては、安価で使い勝手の良いロールが望まれている。当社では仕上げスタンド用ロールの製品化を目標として掲げ、今回開発した SiC セラミックス複合材料を利用し、超硬の対抗材として可能性を探った。

本稿では、この SiC セラミックスの特性評価を行い、実用化に向け既存の耐摩耗性や耐熱性材料に置き代わる特徴ある新しい材料を紹介する。

2. SiC セラミックス複合材料

2.1 製造方法の概略

開発した SiC 材の製造方法は、2 段階反応焼結法を基にしている。その工程を Fig.1 に示す。原料は SiC 源と特性を付与する特殊金属と成形用バインダを用いる。これらの粉末を均一混合後、金型に充填し成形する。この成形体を炭化炉に入れ、1 段階目の反応焼結である炭化を行う。得られた炭化成形体を必要に応じて最終形状に近い形まで加工を施す。

次に、炭化成形体を Si 化合物に接触させた状態

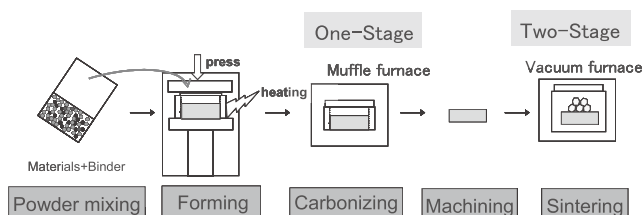


Fig.1 Manufacturing process of SiC ceramics composite material by post-sintering process

で、減圧高温雰囲気中において 2 段階目の焼結である含浸および反応焼結を行う。この反応焼結により SiC

源材料と含浸した Si 成分とが炭素と反応し、緻密な SiC 材を形成する。

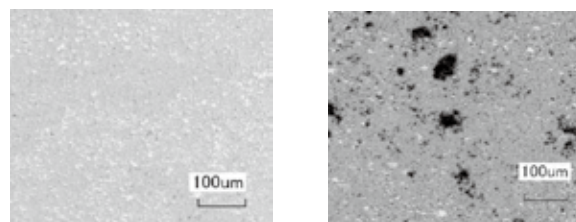
SiC 成形体は 2 段階焼結前後の寸法変化がすくないため、1 段階目の焼結後に粗加工が済んでいるので、仕上げの研磨加工することで、所期表面粗さおよび寸法に仕上げて最終形状は完成する。

2.2 製造方法の特徴

2 段階反応焼結法は原料を混合するとき、自由に材料配合が調整でき、SiC 源のみならず異種材料の配合も可能である。また 2 段階目の焼結時にも、目的に応じて含浸金属を選択することが可能である。このことから、2 段階反応焼結法を応用することにより、SiC 単一材料としてだけではなく、SiC セラミックス材料を基材とした複合材料製造の可能性が見出された。

1 段階目の焼結後の炭化成形体は良好な快削性を有し、セラミックス製品の加工工程で難しいとされていた成形が容易に行えるようになった。また、1 段階目から 2 段階目へのステップは、ニアネットシェイプの焼結工程となっており、その寸法変化は 0.1% と非常に小さい。このため 2 段階反応焼結法では、製品寸法に近い前加工が施せるので、加工に関わる費用や工期を大幅に削減できる。また、従来難切削性のために加工できなかった複雑形状な成形体にも対応することができる。

また、この焼結法では、含浸金属中の Si と C が反応焼結により SiC になる際、体積が膨張するため、成形および炭化時に発生する空隙を塞ぎ、非常に緻密な SiC セラミックス複合材料の製造が可能になった。Fig.2 a), b) にそれぞれ本報の開発法および従来法で製作した SiC 材の断面組織写真を示す。観察視野において空隙は認められず、従来法に比べて非常に緻密な組織になっていることがわかる。



a) Developed post-sintering b) Regular sintering
Fig.2 Micro-structures showing specimens of SiC ceramics composite material

3. SiC セラミックス複合材料の性能評価

3.1 耐摩耗性

Fig.3 に示すようにエンドレス研磨機を用いたアプレッション摩耗試験により、耐滑り摩耗性の評価を行った。試験条件を Table 1 に示す。試験片サイズは 50mm × 50mm × 10mm で、試験片には 3.1 kgf の荷重を負荷し

た。ベルト回転速度を498 m/minとして連続2時間の摩耗試験を行った後、試験片の重量を測定し摩耗量を求めた。試験結果を Fig.4 に示す。比較材としては、アルミナセラミックス、WC-Co 超硬、Hi-Cr 鋳鉄と一般的に広く使用されている耐摩耗材を選定した。これらの材料において使用環境や用途形状は異なるが、材料特性

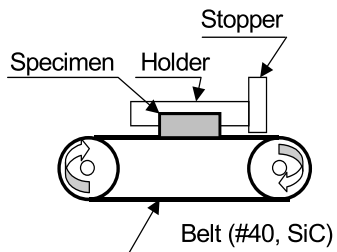


Fig.3 Schematic diagram of abrasive wear test

Table 1 Conditions of abrasive wear test

Load (kgf)	3.1
Speed (m/min)	498
Belt roughness	#40
Test time (hr)	2

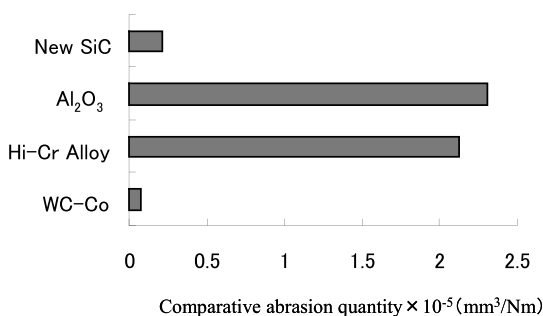


Fig.4 Comparison of specific wear rate on wear resistant materials

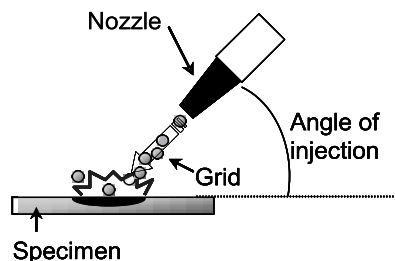


Fig.5 Schematic diagram of impact wear test

Table 2 Conditions of impact wear test

Abrasives	Steel shot, #80
Angle of injection (°)	45
Air pressure (kgf/cm ²)	7.0
Quantity of projected materials (kg)	20
Number of tests (cycle)	5

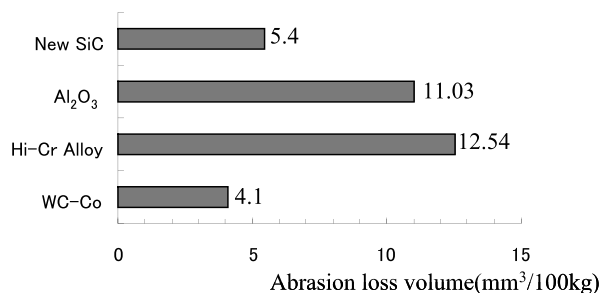


Fig.6 Comparison of collision wear test on wear resistant materials

と価格を勘案して使い分けされている。試験結果から、SiCセラミックス複合材料の耐滑り摩耗性は、WC-Coの0.5倍、アルミナの12倍、Hi-Cr鋳鉄の10倍となった。SiCセラミックス複合材料はWC材よりも耐摩耗性が劣るものの、ライナーによく用いられるアルミナやHi-Cr鋳鉄に比べれば、耐摩耗材として非常に有望な材料であることがわかる。

次に、Fig.5に示すショットブラスト機を用いて衝撃摩耗試験を行い、耐衝撃摩耗性の評価を行った。試験条件をTable 2に示す。ブラスト材はマルデンショット#80を用い、射出圧力は7kgf/cm²とした。1回の投射量は20kgとし連続5回繰返した。投射角度は45°とした。試験後の重量減少量を測定し摩耗量として求め、5回の総摩耗量の総和で評価した。試験結果をFig.6に示す。SiCセラミックス複合材料の耐摩耗性はWC-Coの0.8倍、アルミナの2倍、Hi-Cr鋳鉄の2.3倍となった。衝突摩耗についても滑り摩耗とほぼ同様の結果を得た。

3.2 耐酸化腐食性

次に各種耐摩耗材料に対し、大気中での高温耐酸化腐食性を調査した。これは、圧延設備における圧延材との接触、あるいは近傍の高温雰囲気や晒された状況を想定し、常温時との変化を見ることにより、冷却の必要性や性能の変化の程度を把握するためである。大気マuffle炉で、1000°Cを30分間保持した後、そのまま炉冷し常温で試料を取り出した。今回は、高温加熱後の外観変化の観察を目的として、試料の一面だけを大気に晒すことにし、観察面以外には市販の酸化防止材を塗布することで、酸化させる箇所を限定した。Fig.7 a), b)に、それぞれ試験前、試験後の外観状況写真を示す。

WC-Coは表面から激しく酸化を起こした。反応した箇所は試験前に比べて2倍以上層状に膨張していた。また、試験前は金属光沢を示していたが、表面は緑色を呈し側面は黒色化した。Hi-Cr鋳鉄は、表面の微小な酸化のみで、色もやや黒くなっただけで大きな変化は見られなかった。一方、開発したSiCセラミックス複合

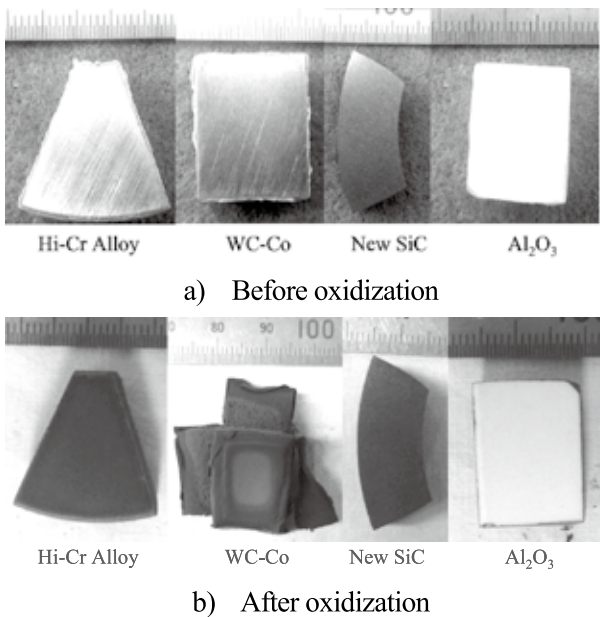


Fig.7 Comparison of appearance on specimens after oxidation corrosion test at 1000°C

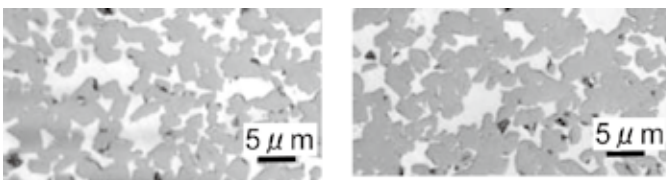


Fig.8 Micro-structures showing developed SiC specimens before and after oxidation corrosion test

材料は、試験前後の形状と色ともに変化が認められず、まったく酸化していなかった。

試験前後の SiC セラミックス複合材料の断面組織を調査した結果を Fig.8 a), b)に示す。試験前後で変化が生じていないことがわかる。この結果より、SiC セラミックス複合材料は高温耐酸化腐食性が他の一般的な耐摩耗材料に比べて、非常に優れていることが明らかになった。したがって、圧延製造ラインに適用しても、とりわけ冷却設備を必要とすることなく、現状設備のままで、十分に性能を発揮できる材料の可能性が高いことが明らかになった。

3.3 耐高温摩耗性

次に Fig.9 に示す高周波誘導加熱コイルを利用した転がり滑り摩耗方式の試験機を用い、熱間摩耗試験を行った。この試験は実操業上、圧延材が部材の通過時に直接接触することを想定している。試験条件を Table 3 に示す。相手材を 800°C で加熱し、約 10kgf で試験材に回転させながら押し付け 10 分間接触をさせた。一方、試験材の方は常時水冷しながら回転させた。回転数は、相手材 506rpm に対し、試験材 600rpm に設定し滑りを

与えた。

また SiC セラミックス複合材料の実用化を進める上で、必須の確認事項として回転時にキー溝に掛かる応力があり、その耐性を評価した。試験材として、Fig.10 に示すように SiC 成形体単体と、破壊靱性を向上させるために内面とキー溝部を鋼製部材で構成した鋼軸タイプの 2 種類を用意した。同時に接触時に発生する熱衝撃への耐性および試験材の高温環境下での機能性の評価を行った。

試験後の写真を Fig.11 に示す。SiC 成形体単体の試験片の外観には変化なく、接触面やキー溝部にもクラ

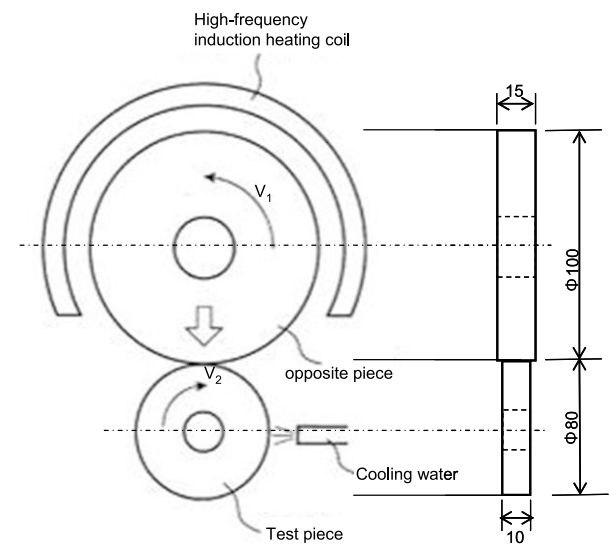


Fig.9 Schematic diagram of hot rolling wear test

Table 3 Conditions of hot rolling wear test

	Opposite piece	Test piece
Material	SS400	SiC
Diameter size (mm)	100	80
Revolution (rpm)	504	600
Temperature (°C)	800	Cooling
Load (kgf)	Fixed	10
Test time (min)	10	

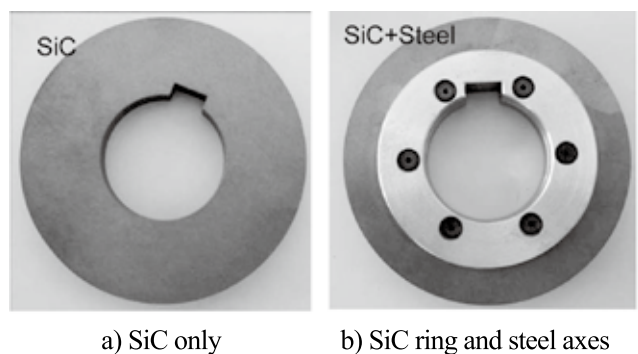


Fig.10 Photographs showing appearance of specimen before hot rolling wear test

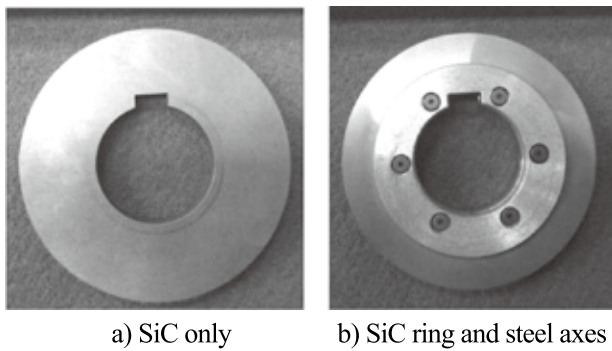


Fig.11 Photographs showing appearance of specimen after hot rolling wear test

ックや欠け割れは発生しておらず試験前後で変化はなかった。また試験前後の重量変化もなく、優れた耐摩耗性を持つことが確認できた。一方で、SiC 成形体と鋼軸を組合せた試験片は、構造的な破損もなく、健全に稼動できることが確認できた。また、試験材の方にも割れ欠けも認められなかった。

3.4 耐熱衝撃性

近年では、仕上げロールに WC-Co 超硬材を採用するメーカーが多い。しかしそこには、ロール温度を上げないよう大量に水をかける冷却設備が必須である。この設備が何らかの原因で冷却能を低下すると、熱衝撃によるロールが破断を起こし、甚大な損失が発生する怖れがある。このことから、現状として超硬製ロールは操業条件のみならず、設備のメンテナンスにも細かい注意が必要となっている。

そこで耐熱衝撃性の評価を行った。その試験の概略図を Fig.12 に示す。3mm×4mm×40mm の SiC セラミックス複合材料を加熱炉に入れて加熱し、規定温度に

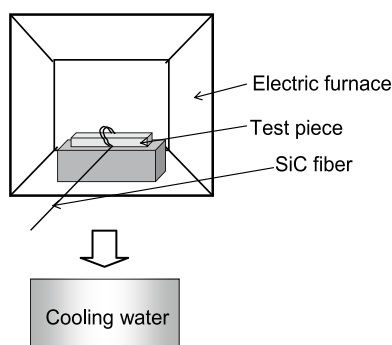


Fig.12 Schematic diagram of thermal shock test

達した直後に、試験片を水中へ投入して瞬時に冷却した。試験条件は、試験片の加熱保持温度と冷却水温度との差を ΔT とし、 ΔT を 50°C から開始して、50°C 間隔で増加させていった。冷却後の試験片の状態から、欠けや割れの外観調査を行った。

結果として、 ΔT が 500°C までは試験材にクラックは発生しなかった。これは SiC セラミックス複合材料の熱伝導率が非常に高く、局所的な温度上昇を抑制したためと思われる。このことから、圧延時のような頻繁に高温材が接触し表面温度が極端に変化するような状況では、有効な材料であると推察される。

4. SiC セラミックス複合材料の活用

最後に、以上のような SiC セラミックス複合材料の特性評価で得られた結果をもとにした製品実用化に向けた取り組みの例を紹介する。

4.1 仕上げロール

当社では、超硬の対抗材として SiC セラミックス複合材料の実用化を進めている。これまでの知見から超硬材と比較して、いくつかの優位性を見出しており、実機試験投入に向けた試作品の作り込みを行った。一般的に仕上げロールの大きさは $\phi 400\text{mm}$ 前後で、軸部一体もしくはリング状となっている。製品が異形棒線用ロールの場合、最終スタンドでは節加工を施すため、高い精度の寸法形状を求められ、加えて相当量の圧延が材を通すための耐久性が必要とされている。当社の SiC セラミックス複合材料の研究は、現状開発初期段階であり、設備能力、加工技術や材料特性の見道から、より小径で形状が比較的単純な製品から展開する方針である。

そこで、まず取り組んだのが、棒鋼圧延材を搬送ガイドするテンションローラーで、現品の材質は Hi-Cr 鋳鉄である。使用済ローラーを Fig.13 に示す。使用後のローラーの各箇所 a~g 点の摩耗量を Table 4 に示す。最も摩耗が激しい箇所では片 6mm の減肉があった。また Fig.14 に示すように、ローラー表面には肌荒れや錆が見られた。

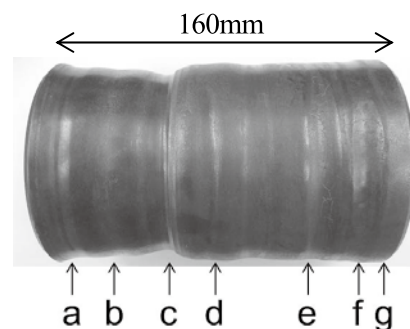


Fig.13 Appearance of tension roller on hot mill line
Table 4 Diameter and wear depth of roller after milled

test point	a	b	c	d	e	f	g
diameter(mm)	95.70	93.23	87.93	95.56	96.03	97.79	100.10
wear depth(mm)	2.20	3.44	6.08	2.27	2.04	1.15	0.00

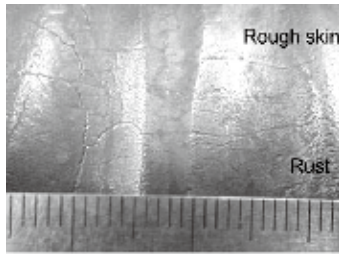


Fig.14 Rough skin and rust of surface



Fig.17 manufacturing process of Al₂O₃ pipe by casting method



Fig.15 Appearance of SiC ring part for roller

SiC セラミックス複合材試作品として、Hi-Cr 鋳鉄をベースに特に摩耗が激しい箇所での対応できるような構造を検討中である。現在 Fig.15 に示すようなリング状の SiC 成形体のコストを抑える製造方法の確立に取り組中である。

4.2 エルボーパイプ

現在、発電所や製鉄所など粉体の搬送ダクトとして、曲がり管(エルボーパイプ)または内面の摩耗を抑制するため、アルミナ管あるいはアルミナ片内張管が良く用いられている。これは適度な耐摩耗性を有して安価であることから、幅広く耐摩耗材として使用されている。Fig.16 にアルミナ管材を示す。

一般的にアルミナ管は、加圧焼結法で製造されている。しかしエルボーパイプにおいては、形状の制約から加圧焼成が困難なため、原料のアルミナスラリーを鋳込み、その後、常圧焼成による製法が主流となっている。鋳込み方法を Fig.17 に示す。焼成中に圧力がかからないため気孔が生じ易く、緻密性が低下するため、加圧式に比べて耐摩耗性は劣ると考えられる。



Fig.16 Elbow pipe of Al₂O₃

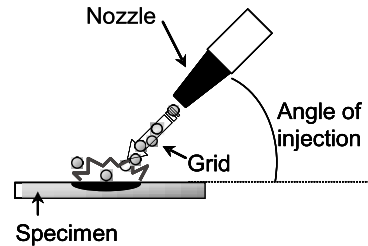


Fig.18 Schematic diagram of impact wear test

Table 5 Conditions of impact wear test

Abrasives	Alumina grid, #24
Angle of injection (°)	30,45,60,90
Air pressure (kgf/cm ²)	4.0
Quantity of projected materials (kg)	1.5
Injection time (s)	60
Number of tests (cycle)	5

そこで、Fig.18 に示すブラストエロージョン摩耗試験を行い、エルボーパイプの耐衝突摩耗性の評価を行った。試験条件を Table 5 に示す。ブラスト材はアルミナグリッド#24 を用い、1 回の投射は 1 分間で 1.5kg とした。連続 5 回繰返しの投射を行った。投射角度は 30°、45°、60°、90° と条件を変えて摩耗量を調査した。試験後の重量減少量を測定して摩耗量として求め、5 回の総和摩耗量で評価した。エルボーパイプとプレス成形法で製造される平板の摩耗試験の結果を Fig.19 に示す。いずれの投射角度においても、エルボーパイプの耐摩耗性は板材の 2 分の 1 以下になった。これにより、エルボーパイプでは本来のアルミナの性能を十分に活かされていないことが判明した。

そこで当社では独自開発した SiC/SiC 接合技術を利用して、板状と同じ製法で切れ目や組織変化のないパイプの製造方法で試作した。まず Fig.20 a) に示すように半割パイプを 2 つ作製し、Fig.20 b) に示すようにうまく合わせ目どおりに接合し、パイプ状に成形することに成功した。

作製した SiC セラミックス複合パイプの耐摩耗性を調査したところ、Fig.21 に示す結果となった。パイプ状 SiC セラミックス複合成形体は通常板状の耐摩耗性とほぼ

同等の性能を示した。また接合部を調査すると、全く継ぎ目が認められなかった。継目以外の箇所と同じような組織を呈しており、性能として劣化もなかった。したがって、この接合方法を用いれば、SiC セラミックス複合材のパイプは板状と同じ成形法で製作できたことから、形状に関わらず本来の性能が発揮できる製法であることが確かめられた。

SiC パイプとアルミナパイプとの耐摩耗性を比較した結果を Fig.22 に示す。SiC パイプの耐摩耗性がアルミナパイプの 1.8 倍あることがわかった。これにより、現在主流のアルミナパイプが当社の SiC セラミックス複合材に置き代われば、耐用は 1.8 倍以上に伸びて長寿命化に貢献できることが考えられる。今回は曲がり角が 30° の

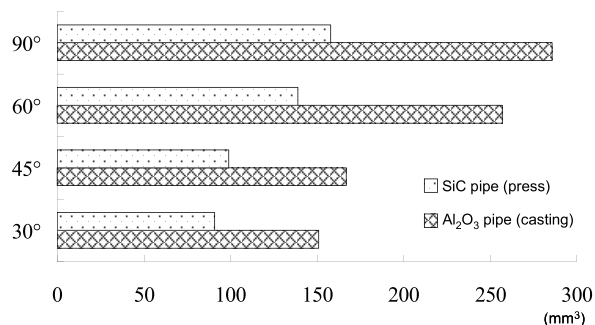


Fig.22 Comparison of wear resist between SiC pipe and Al₂O₃ pipe

パイプの試作製作を行ったが、さらに対象を広げ 60° や 90° のパイプや従来のセラミックス製法では性能に問題が残る一体物製作などを視野に入れ、幅広く展開を進めていく予定である。

5. 結論

本報では、SiC セラミックス複合材料の高温耐摩耗性、耐熱衝撃性、耐腐食性、耐摩耗性評価を行った。そこで明らかになった特性を活かした製品への展開を進めてきた。以下に得られた知見を示す。

- 1) SiC セラミックス複合材料は、一般的な耐摩耗材やアルミナ等と比べると、耐摩耗性に優れている。また、温度によって組織が変化せず、高温でも高い耐摩耗性が持つことがわかった。
- 2) 熱間摩耗試験を行い、ローラーとして的高温耐摩耗性と構造的耐性が確認できた。その結果、ローラーの代替部材として活用できる見込みができた。
- 3) アルミナパイプに比べて 1.8 倍の耐摩耗性が期待できる SiC パイプを製作できた。開発した SiC/SiC 複合法により形状によらず性能を維持でき、高い性能をもったままで複雑な形状の製作が可能になった。

参考文献

- 1) 大野 京一郎, 吉永 宏, 嵩 純孝:フジコー技報, 15 (2007), 47-52
- 2) 大野 京一郎, 野村 大志郎:フジコー技報, 13 (2005), 60-64
- 3) 花田 喜嗣, 吉永 宏, 藤田 和憲:フジコー技報, 17 (2009), 43-48
- 4) 有田のうつわ, <http://www.okugawa-touki.jp/aritayaki/>, (2013年11月12日)

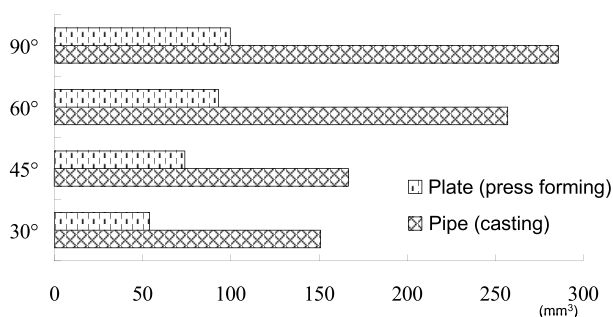


Fig.19 Comparison of wear resist between plate and pipe of Al₂O₃

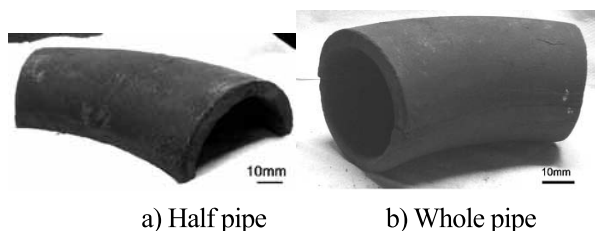


Fig.20 Photographs showing appearance of SiC pipe by developed manufacturing process

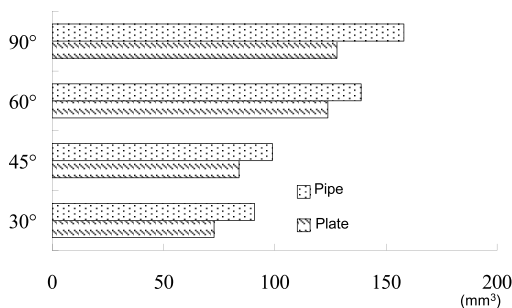


Fig.21 Comparison of wear resist between plate and pipe of SiC