

チタン酸アルミニウムセラミックス部材の均質性評価

後藤喜良^{*1}、光松正人^{*1}、不二門義仁^{*1}

Appraising the properties of aluminum titanate ceramics

Kiyoshi GOTO, Masato MITSUMATSU and Yoshihito FUJITO

Seto Ceramic Research Center, AITEC^{*1}

アルミニウム合金の溶湯接触部材に、耐熱衝撃性に優れたチタン酸アルミニウムセラミックス(Al_2TiO_5)の適用を検討するため、長さ 930mm の直管部材を試作し、その均質性の評価を行った。その結果、密度分布は底部(鑄込成形時の)から上部の方向にわずかではあるが減少傾向を示した。組成分析では底部の方が Al_2O_3 、 TiO_2 成分が少なく、 SiO_2 成分が多い。結晶粒径においては上部の方が粒度分布幅が広く、かつ粗大粒子も存在している。以上のことから均質性の向上には、鑄込成形時の重量偏析を防止する方策が重要になってくる。

1. はじめに

アルミニウム合金の鑄造工程(特に、溶解炉内のアルミニウム合金溶湯を鑄込型に搬送する工程)においては、鑄造品の大型化、低コスト化、省エネルギー化、環境負荷低減及びメンテナンスフリー等の課題がある。これらの開発動向としては、大容量ラドルを用いた合金溶湯汲取りシステムあるいは電磁ポンプによる合金溶湯搬送システムが提案されている。

ここで使用される溶湯接触部材には、アルミニウム合金に対して非濡れ性に優れていることや繰返しの注湯に伴う熱衝撃に耐えること(耐熱衝撃性)が要求される。

チタン酸アルミニウムセラミックス(Al_2TiO_5)は材料そのものが、熱膨張異方性¹⁾に起因する多数の微小き裂(マイクロクラック)を有するため、耐熱衝撃性に優れることが知られており、溶湯接触部材として有力な候補の一つである。

本報は、(財)ファインセラミックスセンターと平成14年度から3年間の計画で行っている共同研究「アルミニウム合金鑄造用セラミックス部材の開発」の中で、合金溶湯搬送システムに使用される直管部材を試作し、その均質性を検討したものである。

2. 実験方法

2.1 大型実部材の試作

アルミニウム合金溶湯搬送システムの構成部材の中に、溶湯を溶解炉から成形機に移送するチタン酸アルミニウム製の長さ 930mm の直管部材がある。

この直管は外側に設置された電磁誘導コイルにより、直管内のアルミニウム合金溶湯に渦電流を発生させ、誘導コイルの移動磁界との電磁力で溶湯を移送する役割を

持つ。その断面はより効率的に直管の側面方向に磁界が集中するように、内径の長径が約 60mm、短径が約 35mm の楕円形状をしている。これら形状の制約や作製コストの低減のため、主要な試作工程である成形方法は鑄込成形を採用した。セラミックスの鑄込成形方法は瀬戸地域陶磁器製造業界の蓄積された得意な製造方法であるが、当該部材のように大型特殊形状品に対しては経験も乏しく、気孔などの欠陥を伴うことが十分予想される。

この直管部材はアルミニウム合金溶湯搬送システムにおいて要とも言うべき部材であり、より高い均質性、信頼性の要求に対応するため、まず、現状の実形状品の均質性を把握しておく必要があると考え、今までに開発してきた製造方法²⁾による試作を行った。

2.1.1 チタン酸アルミニウム原料

丸ス釉薬(資)製チタン酸アルミニウム素地 TM-19 を使用した。これは調合物を 1600 で焼成し、チタン酸アルミニウムを合成、粉碎したもので、平均粒径 3.8 μ m、最大粒径は 20 μ m 以下である。

2.1.2 鑄込成形用泥しょう調製

分散媒は作業環境やコスト面から溶剤系は考慮せず、水道水を用いた。分散剤は中京油脂(株)製エマルジョン D-305 を使用した。バインダー(結合剤)の添加は成形体の強度向上に寄与するが、ハンドリングに耐えられることと泥しょう粘度を上昇させないために、使用しないことにした。消泡剤も使用していない。

2.1.3 排泥鑄込成形

通常、排泥鑄込成形では、石膏型の上部から泥しょうを流し込み、着肉後型を傾けて排泥させる方法をとる。

しかし、この直管部材は外径が約 80mm の楕円形状でし

*1 瀬戸窯業技術センター 開発技術室

かも長さが 930mm と長いので、この方法では流し込み時に泥しょうが石膏型の内壁にスジ状に付いてしまい、乾燥時や焼成時に部材の割れの原因になり易い。そこで、泥しょうを石膏型の底部から圧力をかけながら供給し、排泥も底部から行うこととした。

2.1.4 製造プロセスの検討

焼成条件は平成 12 年度の研究²⁾で良好な結果が得られた昇温速度 55 /時、焼成温度 1580 、保持時間 1 時間で行った。窯詰め方法においては、成形体を棚板に直接置くと歪やソリが避けられないと考え、直径 1mm のアルミナビーズに埋設させた「埋め焼き」を行った。

以上のチタン酸アルミニウム製直管部材の作製フローを図 1 に示す。

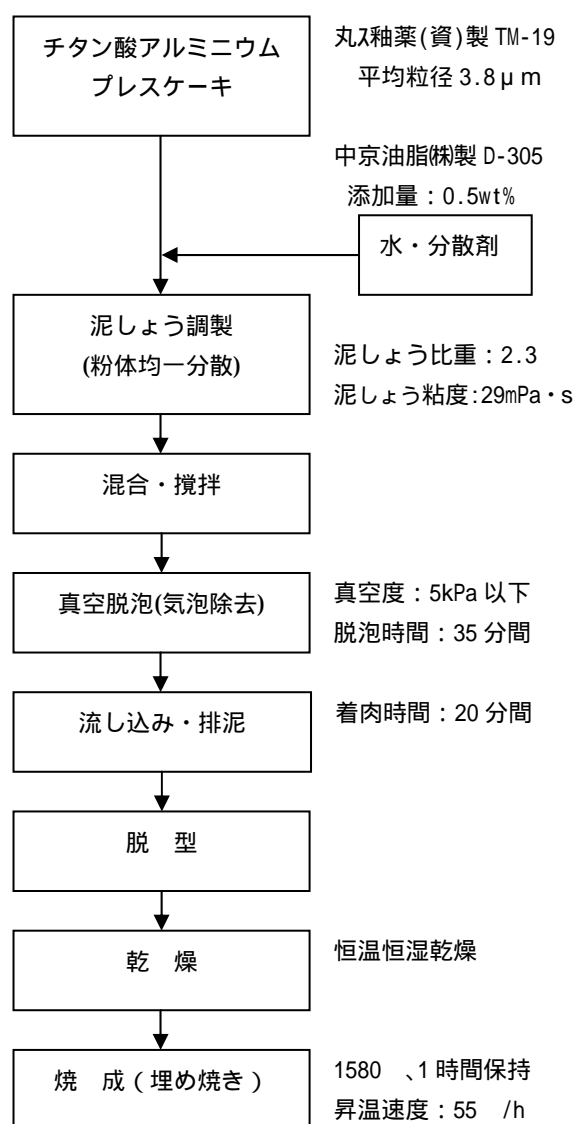


図 1 チタン酸アルミニウムセラミックス製直管部材の製造プロセス

この方法により作製された直管部材を丸ス軸薬(資)から調達し、次項以下の試験に供した。

2.2 試験方法

2.2.1 試験片の作製

チタン酸アルミニウム (Al_2TiO_5) 製直管部材を鑄成形時の底部から上部に向けて A から V の 22 ブロックに分け、更に各ブロックを楕円の円周方向に 12 ピースに切断し、264 本の試験片を作製した。試験片の大きさは各種強度試験・分析・評価用として、 $5 \times 7.5 \times 40$ mm に統一した。チタン酸アルミニウムセラミックス部材の外観を図 2 に示す。



図 2 チタン酸アルミニウムセラミックス部材の外観

2.2.2 物性測定

密度は試験片の重量と外形寸法より求めた。

組成分析は高周波発光分析装置 (ICP) 日本ジャーレルアッシュ(株)製・IRIS Advantage により行った。

気孔状の欠陥は目視及び微小焦点 X 線透視システム ANDREX・MX-4 により観察した。

結晶粒径は試験片の表面を研磨し、走査型電子顕微鏡 (SEM) 日立電子(株)製により観察した。

3 . 実験結果及び考察

3.1 焼結密度分布評価

試験片の切出しや研磨中に、目視及び X 線透視観察により確認した気孔状の欠陥は全 264 サンプル中 15 サンプルにあり、約 6% の確立で欠陥を内包している。その中で、比較的大きなものを図 3 に示す。

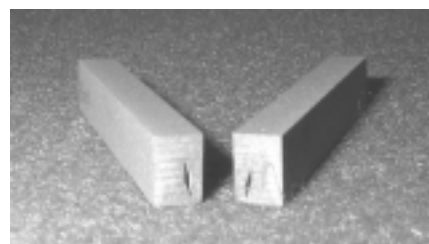


図 3 試験片中に気孔が内包された例

このサンプルの直管部材における位置は、P及びQブロックで鑄込成形時の上部にあたる。泥しょう中に存在した気泡が底部からの送り込みに伴い上部へと移動し、排泥、着肉中にも消滅せずそのまま成形体内に残ったものと考えられる。

焼結密度分布は、長さ方向では鑄込成形時の底部（ABCブロック）の $3.255\text{g}/\text{cm}^3$ から上部（TUVブロック）の $3.236\text{g}/\text{cm}^3$ へとわずかながら減少傾向を示している。長さ方向及び断面方向の密度分布を図4-a,bに示す。

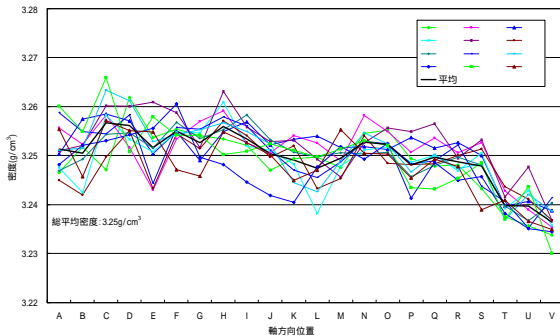


図4-a 長さ方向の密度分布

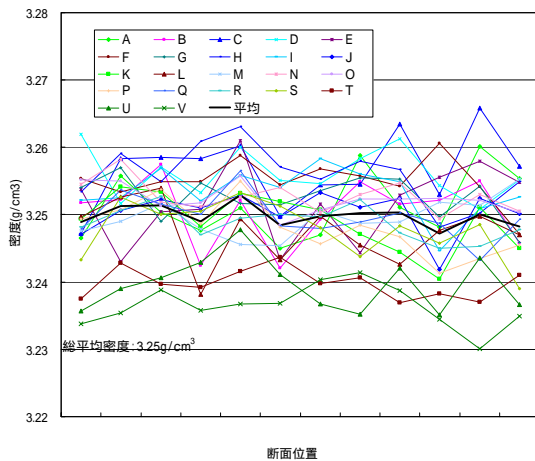


図4-b 断面方向の密度分布

断面方向(~)については、各ブロック間はばらつくが、平均値ではほとんど差はなく $3.25\text{g}/\text{cm}^3$ にそろっている。しかし、前述のように、長さ方向に密度差が生じた要因は、成形時底部・上部の端面において着肉厚さに差があるように、底部と上部では泥しょうと石膏型との接触時間は現在の底部流し込み・底部排泥方法をとる以上、底部の方が長い時間差による原料粒子の重量偏析が生じたものと考えられる。

3.2 組成分析による均質性評価

ICP分析により鑄込成形時の底部(Aブロック)と上部(Vブロック)の組成を比較した結果を表1に示す。

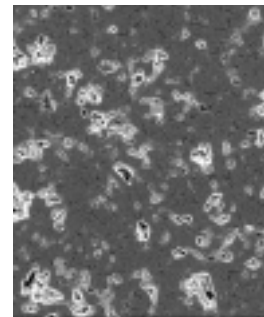
表1 ICP分析結果

	成形時底部 [Aブロック] wt%	成形時上部 [Vブロック] wt%
Al_2O_3	50.64	51.08
TiO_2	41.97	42.33
SiO_2	5.17	4.38
Fe_2O_3	1.76	1.78
Nb_2O_5	0.17	0.17
K_2O	0.14	0.13
CaO	0.08	0.08
MgO	0.06	0.06

主成分の $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{TiO}_2$ 以外に、 $\text{SiO}_2, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Nb}_2\text{O}_5, \text{K}_2\text{O}, \text{CaO}, \text{MgO}$ が検出された。底部(Aブロック)では $\text{Al}_2\text{O}_3: 50.64\%$ 、 $\text{TiO}_2: 41.97\%$ 、 $\text{SiO}_2: 5.17\%$ であるのに対して、上部(Vブロック)では $\text{Al}_2\text{O}_3: 51.08\%$ 、 $\text{TiO}_2: 42.33\%$ 、 $\text{SiO}_2: 4.38\%$ であった。底部に比べて上部の方が $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{TiO}_2$ は多く、逆に SiO_2 は少なくなっており、このことは、3.1で述べた長さ方向における密度分布と対応する結果と考える。

3.3 電子顕微鏡観察による焼結体の結晶粒度評価

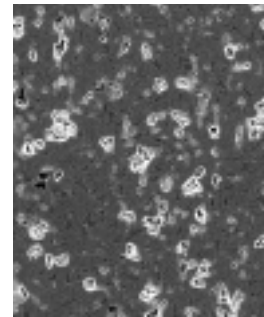
鑄込成形時の底部と上部の組織上の相違を調べるため、焼結体を表面研磨して走査型電子顕微鏡により結晶粒度を測定した結果を図5-a,bに示す。また、写真から粒度分布を求めた結果を図6-a,bに示す。



長径平均: $21.2\ \mu\text{m}$
アスペクト比: 0.58

100 μm

図5-a 底部[Aブロック]の結晶組織



長径平均: $22.8\ \mu\text{m}$
アスペクト比: 0.52

100 μm

図5-b 上部[Vブロック]の結晶組織

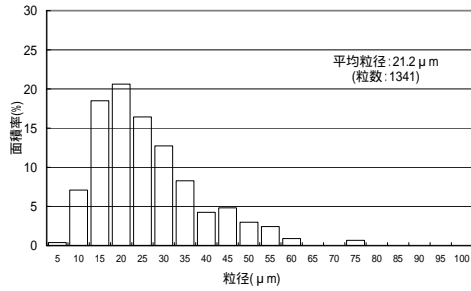


図 6-a 底部[Aブロック]の粒径分布

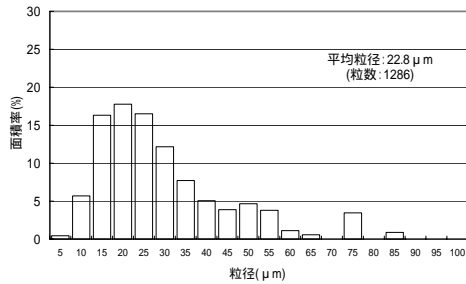


図 6-b 上部[Vブロック]の粒径分布

チタン酸アルミニウム結晶の組織は底部も上部も平均 0.5~0.6 のアスペクト比を持つ柱状粒子で構成されており、長径の平均は底部で 21.2 μm、上部が 22.8 μm であった。また、粒度分布は上部の方が分布幅として広く、かつ粒径 80 μm を超える粗大粒子も存在する。前項の組成分析結果(表 1)とも考え合わせると、粒界非晶質層の形成に寄与する SiO₂ が上部は少ないために、チタン酸アルミニウム結晶粒子間の距離が減少し、粒成長が促進され、粗大粒子が現出したものと考えられる。

4. 結び

チタン酸アルミニウム製直管部材の長さ及び断面方向の密度、組成、結晶組織について均質性の評価を行った。

- (1) 密度は長さ方向において数値、現象に傾向があり、底部の方が高い。
- (2) 密度の断面方向においては差はない。
- (3) 組成は底部の方が SiO₂ 量としては多い。
- (4) 結晶組織は底部の方が粒径が小さく、揃っている。

長さ方向において違いが見られた要因として、鑄込成形時に原料粒子の重量偏析が考えられる。

付記

本研究は、平成 14 年度先端技術共同研究推進事業として、(財)ファインセラミックスセンターとの共同研究で実施したものである。材料技術研究所の共同研究メンバーである松平恒昭氏、北岡諭氏及び測定などを協力いただいた水田安俊氏、鈴木佐知子氏に対し感謝の意を表します。

文献

- 1) 奥田 博、平井敏雄、上垣外修己：構造材料セラミクス，P194(1987)，オーム社
- 2) 新エネルギー・産業技術総合開発機構：平成 12 年度地域コンソーシアム研究開発事業「チタン酸アルミニウムセラミックス部材を使用したアルミニウム合金鑄造システムの開発」，46~91(2001)