遠心テルミット法により製造した金属-セラミック 複合構造管のセラミック層の組成

小田原 修* 永田 和宏** 後藤 和弘**
石井 康允*** 山崎 洋*** 佐藤美喜雄***

J. Japan Inst. Metals, Vol. 52, No. 1 (1988), pp. 116-120

Ceramic Layer Composition of Metal-Ceramic Composite Pipes Produced by a Centrifugal-Thermit Process

Osamu Odawara*, Kazuhiro Nagata**, Kazuhiro S. Goto**, Yasumasa Ishii***,
Hiroshi Yamasaki*** and Mikio Sato***

The ceramic layer produced by a centrifugal-thermit process consists of corundum (α - Al_2O_3) and hercynite ($\text{FeO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ spinel) when inducing the thermit reaction with aluminum and iron oxide powders. Although the hercynite in the ceramic layer plays some role in improving mechanical properties of ceramic layer such as toughness and thermal shock resistance, it is not desirable for improving the corrosion resistance, because FeO component included in hercynite would be attacked in highly acidic conditions.

In the present work, in order to make clear the mechanism of FeO remaining in the ceramic products and to reduce its content, the centrifugal-thermit process is performed with Al and Fe_2O_3 powder mixtures of the mole ratios ($\text{Fe}_2\text{O}_3/2\text{Al}$) of 1.1, 1.0, and 0.9 under the environments of nitrogen gas and air flow. It is also performed by adding some amounts of Mg and Si powders to the stoichiometric mixture of Al and Fe_2O_3 powders.

Thus, it is confirmed that the content of FeO decreases with the increase of the amount of Al. The FeO content in the stoichiometric mixture under nitrogen gas flow is about 11 mass% and almost the same with that under air. Therefore, the predominant factor affecting on the FeO residue is not considered due to the lack of Al caused from its reaction with atmospheric oxygen but to the incomplete reaction. As the ratio of thermit mixtures deviates from the stoichiometric one, the amount of FeO obtained under air flow becomes larger than that under nitrogen gas flow. The incomplete reaction caused from the interaction between atmospheric oxygen and nonstoichiometric mixtures is also discussed. On the addition of Mg or Si powders, the FeO content decreases in the reactant condition of 1800 g in total amount and of 0.1 in mole ratio of $3\text{Mg}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ or $3\text{Si}/2\text{Fe}_2\text{O}_3$. When Mg powder is added, most of Mg powders react to produce MgO in the ceramic layer. On the other hand, when Si powder is added, it melts into the metal layer and therefore the amount of produced SiO_2 is not so large as that of MgO.

(Received July 17, 1987)

Keywords: centrifugal-thermit process, ceramic layer, wustite residual, corundum, hercynite, metal-ceramic composite pipe

I. 緒 言

遠心力場でのテルミット反応を利用して内側に厚肉セラミック層を有する金属-セラミック複合構造管を製造する方法(遠心テルミット法⁽¹⁾)において、テルミット剤としてアルミニウム粉末と酸化鉄粉末を用いて製造した場合に得

られるセラミック層の組成は、Corundum(α - Al_2O_3)とHercynite($\text{FeO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ spinel)である。Hercyniteは管径方向に樹枝状に成長した Corundum 間に分布し、生成セラミック層の靱性向上に効果的な作用を与えているが、強酸性雰囲気下で FeO 成分が溶出し⁽²⁾生成セラミック層の耐食性を低下させるため、Hercynite の存在は必ずしも複合構造管にとって望ましくない。また従来の研究にお

* 東京工業大学総合理工学研究科電子化学専攻(Department of Electronic Chemistry, Tokyo Institute of Technology, Yokohama)

** 東京工業大学工学部金属工学科(Department of Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, Tokyo)

*** 久保田鉄工株式会社鋼管研究部(Steel Pipe R & D Dept., Kubota, Ltd., Ichikawa)

いて、生成セラミック層の緻密化を向上させるためには、テルミット剤に SiO_2 粉末を適量添加することが効果的であることがわかったが、 SiO_2 の添加により Fe_2SiO_4 の生成が起り⁽³⁾結果的に生成セラミック層中の FeO 量が増加し硬度や耐食性等の特性を低下させた。

このように、生成セラミック層中の残留 FeO は遠心テルミット法で得られる複合構造管の特性に大きく影響を与えるため、その低減化あるいは制御方法の確立は重要である。 FeO を残留する主たる要因は、テルミット反応の不完全性と雰囲気酸素の反応への関与にあると考えられるが、反応伝播機構が複雑であるため、これまで定量的な検討はほとんど行われていない。本研究では、Hercynite 特に FeO の残留の原因とその低減化の可能性を調べることを目的に、テルミット剤の配合比を化学量論的配合比を中心に換え、さらに反応雰囲気や空気あるいは窒素ガスを流通させることにより変化させ、遠心テルミット反応を誘導し、得られる生成セラミック層の組成の変化を調べた。また、反応性添加物としてマグネシウム粉末とケイ素粉末を化学量論的に配合したテルミット剤に添加し、それら添加物の影響も調べた。

II. 実験方法

本実験に用いた製造装置は、ローラ式小型遠心機であり、外層金属管としては外径 101.6 mm、管厚 4.2 mm、管長 250 mm の配管用炭素鋼管を用いた。

テルミット剤は、 Al 粉末 ($\sim 100 \mu\text{m}$) と Fe_2O_3 粉末 ($\sim 5 \mu\text{m}$) を用い、その化学量論的配合を基準としたモル配合比 ($\text{Fe}_2\text{O}_3/2\text{Al}$) を 1.1, 1.0, 0.9 とした 3 条件について両粉末を十分混合し全質量を 1200 g の試料粉末として実験に供した。実験は、Fig.1 に示すように外層金属管内に所定の試料粉末を散布し、100 G の遠心力の作用下で反応管の一端より空気あるいは窒素ガス (5% 水素混合) を一定流量 ($\sim 4 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$) で管内を流通させ、過酸化バリウム-マグネシウム着火剤により反応を誘導した。窒素ガス流通実験では、化学量論的に配合したテルミット剤に添加物として Mg 粉末と Si 粉末をそれぞれの Fe_2O_3 との反応における化学量論的配合を基準にしたモル比 ($3\text{Mg}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、

Fig.1 Schematic illustration of an apparatus for a centrifugal-thermit process in the present work. ①:thermit powder, ②:outer pipe, ③:graphite sleeve, ④:metal mold, ⑤:nozzle, ⑥:dust hood, ⑦:infrared radiation thermometer.

$3\text{Si}/2\text{Fe}_2\text{O}_3$) を 0.1 と 0.05 となるように混合して、全質量を 1200 g および 1800 g とした反応系についても実験した。

反応過程での温度特性を把握するために、赤外放射温度計を製造装置と水平に約 3 m 離れた位置に置き、管端口を通して試料内表面に焦点を合わせ実験過程での管内温度を測定した。得られた複合構造管のセラミック層の組成を X 線回折、SEM 観察、湿式分析による FeO 成分量の測定等により調べた。

III. 実験結果および考察

1. 反応過程での温度変化

本研究で着目している Al 粉末と Fe_2O_3 粉末で構成するテルミット反応系での遠心テルミット反応の伝播挙動は、最初遠心力の作用により中空体状に分布した反応粉末の内表面を反応が急速に伝播し、その後管径方向へ全体的に反応が進行している⁽⁴⁾。したがって、反応伝播形態としては、内表面での伝播と充填粉末中での伝播という 2 種類の異なった機構が存在し、反応熱による系の最高到達温度は 3500 K 以上と計算される。反応生成物の組成あるいは反応による転換率を考える場合、本方法では充填粉末中であっても反応が高温状態で急速に伝播するため ($\sim 20 \text{ mm/s}$) 反応面前方の未反応物を取り込むことによる影響や反応終了後の溶融反応物の冷却過程での層分離に伴う生成物間の相互作用や雰囲気との相互作用による影響を検討する必要がある。

そのような検討方法の一つとして、本研究では反応生成物の溶融時間に着目し、赤外放射温度計により反応過程での反応管内表面の温度変化を測定した。得られる温度特性としては、内表面の反応伝播終了後管内部より一気に煙霧が噴き出し見掛け上の温度が低下し (blow off point)、その後管径方向への反応伝播に伴い急激に温度が上昇し最高点まで到達し、冷却過程で徐々に低下する⁽⁵⁾。そこで、本研究では blow off point からの冷却過程における 2300 K 以上での持続時間および 1800 K 以上持続時間を、相対的な一応の目安として生成セラミックの凝固温度および生成金属の凝固温度に到るまでの時間すなわちそれぞれの溶融時間に対応させ比較した。それぞれの条件において得られた結果を、Fig.2 に示す。配合比を変えた場合を比較すると、 Al 過剰粉末を空気気流中で反応させた場合以外では化学量論的配合における溶融時間が短くなっている。 Fe_2O_3 過剰添加の場合における溶融時間については、 Fe_2O_3 の増加に伴い総発熱量が少なくなるため、2300 K 以上持続時間は短くなると予想されるのであるが、本結果では長くなっている。これは、反応に関与しない添加物の量が増加することにより反応伝播速度が遅くなり⁽⁶⁾結果的に総発熱量が少なくても 2300 K 以上持続時間が長くなったためであると考えられる。また、1800 K 以上持続時間が相対的に長いことについては、生成セラミック層中の

Fig.2 Experimental durations above 2300 K and 1800 K obtained from temperature curves measured by an infrared radiation thermometer.
○ : under N₂ gas flow, ● : under air flow.
----- : above 2300 K, ——— : above 1800 K.

FeO 成分量の増加による融点降下の影響である。一方 Al 過剰の場合、反応はより促進され反応熱が増加し持続時間が長くなるのであるが、空気気流中では雰囲気酸素と Al との反応も起こるため系外に散逸する熱が多くなり結果的に化学量論的配合とあまり変わらなくなると考えられる。反応雰囲気による各溶融時間の差異は Al 過剰の場合を除きほとんどないが、窒素ガス雰囲気では多少大きな値になっている。このような傾向は、窒素ガス中では充填粉末中での反応の達成度が高く発熱量がより大きくなるためであるが、結果のバラツキの大きさから考えると窒素ガス雰囲気下での反応はあまり安定ではなく、むしろ雰囲気酸素が存在することにより反応自体は安定に伝播するのかもしれない。

2. 残留 FeO 量の変化

Fig.3 に得られた生成セラミック層中の FeO 成分量を質量%で示す。Fig.3 からわかるように、テルミット剤の配合比を化学量論的配合比より変化させることにより FeO 成分量は顕著に変化しており、Al を過剰にするほど FeO 成分量は減少している。また、空気気流中と窒素ガス気流中とでは、窒素ガス気流中の FeO 成分量が減少しており、化学量論的配合比からずれるほどその差は大きくなっている。本結果より評価し得る FeO 残留の要因は、主に Al の反応への関与の度合であり、空気気流中と窒素ガス気流中との差異からも雰囲気酸素と Al の反応も影響を与えている。しかし、化学量論的配合におけるその差異は約 1 mass% と小さく、他の要因の寄与が大きいと言える。現状で考え得る外の要因としては、Al の気化散逸、反応伝播の不安定性による不完全反応および溶融生成物への Al

Fig.3 FeO content in the ceramic layer produced in the present centrifugal-thermit process.
○ : under N₂ gas flow, ● : under air flow.

Table 1 Degree of conversion calculated from the data on FeO content in the ceramic layer produced by the present centrifugal-thermit process.

Mole ratio of reactant (Fe ₂ O ₃ /2Al)		FeO content in the ceramic layer (mass%)	Degree of conversion (%)	Degree of dispersed Al (%)	Heat of generation (kJ)
in N ₂ gas	0.9	0.04	97	13	4537
	1.0	0.12	91	9	4414
	1.1	0.15	98	2	4392
in air	0.9	0.08	94	15	4432
	1.0	0.13	91	9	4381
	1.1	0.23	91	9	4090

の溶解等である。

X 線回折による生成セラミック層の同定結果では、生成セラミックは Corundum と Hercynite のみにより構成されている。そこで、Hercynite 中の FeO 成分が未反応の Fe₂O₃ の高温状態における Al₂O₃ 共存下でのスピネル生成⁽⁷⁾に起因しているとして、残留 FeO 量より各条件での完全反応(式(1))の達成度を計算し、得られた結果を Table 1 に示す。Table 1 には、系外に散逸した Al 量および生成熱量も示す。

化学量論的配合では、約 91% の反応の達成度であり、窒素空気気流中とほとんど差はない。一方、化学量論的配合よりずれた場合は、反応の達成度としては化学量論的配合より高くなっている。また、窒素と空気気流中での反応の達成度を比較すると、空気気流中の場合が低く特に Fe₂O₃ 過剰の場合には約 7% も低くなっている。雰囲気酸素との反応は主に内表面での反応であり、管径方向での反応は反応粉末間で行われる。したがって化学量論的配合では、管径方向で伝播する反応層は反応状態が均一であるた

め、内表面の反応が終了した後の雰囲気酸素の影響はなくなる。しかし配合が化学量論からずれると、反応層での状態が不均一となり、たとえ内表面の反応が終了した後であっても雰囲気酸素との相互作用は維持し、空気気流の反応への影響が顕著に現れると考えられる。

3. Mg, Si 粉末添加による効果

Fig.4 に窒素ガス気流中で Mg 粉末と Si 粉末を化学量論的配合テルミット剤に所定量添加した場合の FeO 残存量と MgO, SiO₂ の生成量をそれぞれ示す。ここで、これらの添加物により期待できる残留 FeO に対する改善は、式(2)と式(3)にしたがう場合である。

Fig.4 に示すように MgO 量は Mg の添加とともに直線的に増加し、試料粉末の量による変化はほとんどない。一方、Si 粉末の添加では、SiO₂ の生成量が少なく、さらに試料粉末の量が増えると Si 量が増加しても SiO₂ 量があまり増加しなくなる。残留 FeO 量は、試料粉末 1200 g では Mg, Si 粉末の添加による改善はほとんどなく、Si 添加では添加量が増加したときむしろ FeO 量が極端に増加している。一方、1800 g の試料粉末においては、それぞれの基準モル比 0.1 において、FeO 量が顕著に減少している。特に全量が増加することによる FeO 量の減少は発熱量の

Fig.4 FeO content in the ceramic layer produced with additives of Mg or Si powder in the present centrifugal-thermit process.

(A) : with Mg powder, (B) : with Si powder.

● : total powder mixture of 1200 g, ○ : total powder mixture of 1800 g.

Table 2 Experimental data on the composition and ceramic properties of the produced layers by the present centrifugal-thermit process with additives of Mg, Si and Al powders in the stoichiometric thermit mixtures.

Reactant	mole ratio	(Fe ₂ O ₃ /2Al)	0.9	1.0	1.0
		(3Si/2Fe ₂ O ₃)	—	0.1	—
		(3Mg/Fe ₂ O ₃)	—	—	0.1
Total amount(g)		1800	1800	1800	
Composition(mass%)	ceramic layer	Al ₂ O ₃	95.3	93.4	89.6
		FeO	4.7	5.3	3.9
		SiO2	—	1.3	—
		MgO	—	—	6.5
	metal layer	Fe	95.21	95.29	97.68
		Al	4.79	2.07	2.32
		Si	—	2.64	—
		Mg	—	—	0.003
Ceramic layer property	density (kg/m ³)	2.8×10 ³	3.8×10 ³	2.8×10 ³	
	hardness (GPa)	10.8	13.0	10.2	

増加による生成物の溶融時間の増加に起因していると考えられるが、モル比 0.05 において FeO が増加しており添加量による反応への関与の度合、すなわちテルミット反応に連続する反応か同時進行的な反応か、を検討しなければならない。しかし、未だそのような反応過渡過程について詳細に調べることが困難であり、ここでは結果を述べるだけに止める。

全量 1800 g を用いた場合のそれぞれの生成物中の組成と特性を Table 2 に示す。Fig.4 の結果からもわかるように、生成金属中に含まれる Al, Mg, Si 量を比較すると、Mg はほとんど含まれておらず、主に Mg は反応にのみ関与して MgO を生成している。一方、Al と Si の過剰添加においてはそれらが生成鉄中にも含まれており、実際の反応に関与せず入り込む部分と考えられる。Si の過剰添加は生成金属中への Si 固溶量も増加させるため、生成金属の安定化にも寄与し、生成金属の再酸化を防ぐ効果もある。したがって、溶融時間の増加に伴い Fe-Si 反応も進行するため結果的に FeO 量を減少させていると考えられる。

以上種々の条件下で遠心テルミット法を行い残留 FeO 量を調べ、これらの条件における要素を定量化し FeO 低減の指針を得た。しかし、反応形態が複雑であるため FeO を残留する機構を系統的に議論することは困難であり、その解明には今後各条件での反応形態をより詳細に検討する必要がある。

IV. 結 言

遠心テルミット法により得られる金属-セラミック複合

構造管の生成セラミック層の改善, すなわち残留 FeO の低減化を目的に, テルミット剤の配合比を変化させ, 空気気流中と窒素気流中で実験を行い, 残留 FeO 量を調べた。以上の実験より, つぎの結果を得た。

(1) 赤外放射温度計で生成セラミックの溶融時間を調べた結果, 化学量論的配合からずれるほど溶融時間が長くなることがわかった。Fe₂O₃ 過剰領域では, 反応に関与しない成分の増加により反応伝播速度が遅くなり, また Al 過剰領域では系外にでる熱の影響がある空気気流中を除き総発熱量が増加し, 結果的に溶融時間が長くなると考えられた。

(2) 残留 FeO 量は, 窒素気流中より空気気流中の方が多く, 雰囲気酸素と Al との反応が関与していることがわかった。しかし, その差異は化学量論的配合で約 1 mass% と少なく, 雰囲気酸素が FeO を残留する主要な要因ではないと言えた。

(3) 残留 FeO 量は, Fe₂O₃ が増加するに従い増加し, 未反応物に起因しているとする, 化学量論的配合で約 91% の反応の達成度と計算された。

(4) Mg, Si 粉末を添加した場合, 添加量による改善は全量 1200 g ではほとんどみられなかったが, 1800 g におけるモル比 0.1 の添加でいずれも顕著に低減した。また, Si 添加では, SiO₂ への合成量が少なく, 生成金属への混入が見られた。一方, Mg 添加では, ほとんど MgO となり生成セラミック中に存在し生成金属中にはほとんどなかった。

文 献

- (1) 小田原 修, 池内 準: 日本金属学会誌, **45**(1981), 316.
- (2) 石井康允: 配管技術, **28**(1986), 148.
- (3) O.Odawara: Proc. 30th Jpn. Congr. Mater. Res., (1987), 191.
- (4) 小田原 修, 白石正夫, 池内 準, 石井康允, 山崎 洋, 佐藤美喜雄: 日本金属学会誌, **49**(1985), 806.
- (5) 小田原 修, 池内 準: 日本金属学会誌, **49**(1985), 801.
- (6) E.I.Maksimov, A.G.Merzhanov and V.M.Shkiro: Fizika Goreniya i Vzryva, **1**(1965), 24.
- (7) A.Muan: Am. J. Sci., **256**(1958), 420.