

研究紹介

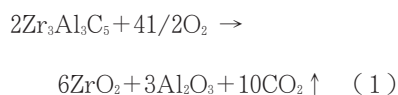
耐火物の機能性添加剤の開発： Al-Zr-C系化合物の合成と酸化特性

1 はじめに

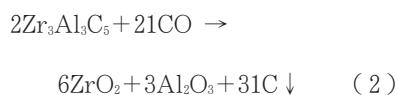
弊所では、アルミニウム基材の複合炭化物の合成に注力している。これまで、Al-Si-C系化合物（おもにAlSiC₄）の合成とその耐火物への添加剤としての応用研究を進めている。本報では複合炭化物の合成をその応用を拡充するため、Al-Zr-C系化合物の合成およびその添加剤として展開するうえで必要な酸化特性を報告し、期待される効果についてもあわせて述べる。

2 背景と目的

Al-Zr-C系複合炭化物はAl-CおよびZr-C結合は高いエネルギーをもち、機械的な強さが期待される構造材料として望ましい。また、空気あるいはCO雰囲気での酸化生成物はアルミナ（Al₂O₃）あるいはジルコニア（ZrO₂）であり、耐熱性も優れる。例えば、Zr₃Al₃C₅の酸化反応は空気雰囲気なら、



一方、CO雰囲気では、



とそれぞれ変化すると考えられる。酸化反応前後の単位体積あたりの膨張率は、式（1）では約29.4%、式（2）では約121.1%の増加が理論上それぞれ見込まれる。Al-Zr-C系化合物はAl₂O₃やZrO₂など耐熱性をもち、かつ物質移動の比較的小さい化合物が生成し、反応後の耐火物組織が緻密化できる添加剤として期待できる。

現状において、この炭化物は合成例が少なく、耐火物へ適用したときに生じる挙動はほとんど調べられていない。よって基本的な知見が少ないのが現状である。

本報ではアルミニウム、ジルコニウムの各単体をもちい、炭素源にカーボンブラックあるいは廃木材の樹皮を1000°Cで炭化処理した樹皮（以下、木質炭素と表記する）をもちいてAl-Zr-C系化合物の合成を試みた。また、各合成粉体の酸化挙動を調査した。

3 実験方法

アルミニウム、ジルコニウム、炭素の比が1:1:2のモル比で各単体原料を秤量し、乳鉢で混合した。混合物を黒鉛のつぼに装填してアルゴン雰囲気下、1700°C（昇温速度：10°Cmin⁻¹）で5時間加熱した。炉を自然冷却して合成粉体を得た。合成粉体の解析はX線回折、真密度、熱重量示差熱分析をもちいた。

4 結果と考察

図1(a)、(b)に各種炭素源をもちいて合成したAl-Zr-C系化合物のX線回折パターンをそれぞれ示す。カーボンブラックと木質炭素をもちいることによって、Zr₃Al₃C₅およびZr₂Al₃C₅の各複合炭化物が合成された。この合成は木質炭素をもちいて2回実施し、再現性を確かめた。炭素源が木質炭素およびカーボンブラックにかかわらず、主相はZr₃Al₃C₅であった。各炭素源から合成したAl-Zr-C系化合物の真密度は4.69g・cm⁻³（木質炭素）、4.48g・cm⁻³（カーボンブラック）であった。なお、Zr₃Al₃C₅の理論密度は5.12g・cm⁻³である。本報での合成方法は粉体混合のみで複合炭化物を合成することに成功した。

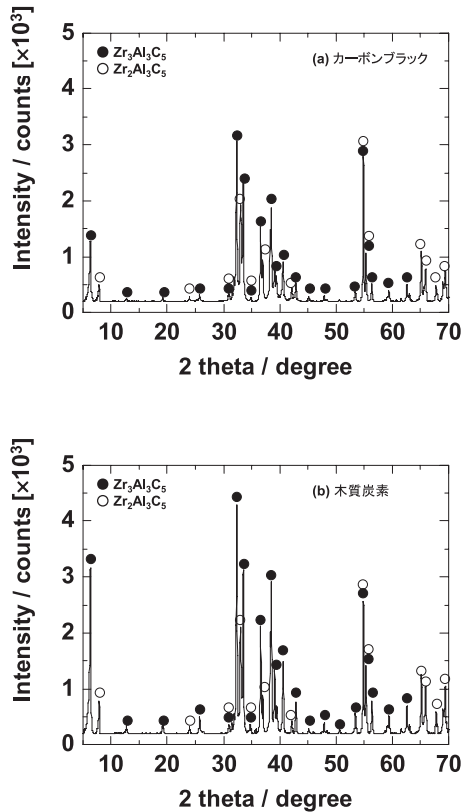


図1 各炭素源から合成したAl-Zr-C系化合物のX線回折パターン

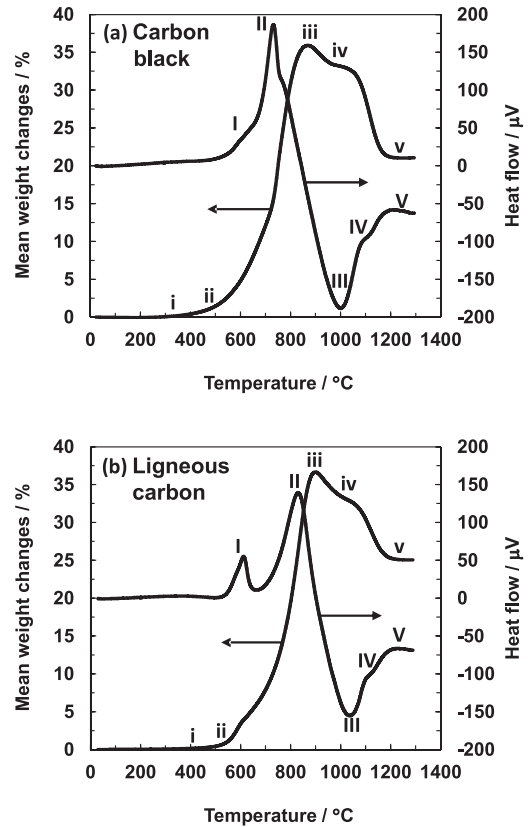


図2 各炭素源から合成したAl-Zr-C系化合物の熱重量示差熱分析曲線

合成したAl-Zr-C系粒子の熱重量示差熱分析 (TG-DTA) の結果を図2に示す。変化の各点をi→vで追跡した曲線は熱重量 (TG)、I→Vで追跡した曲線は示差熱 (DTA) 曲線を表す。TG曲線に注目すると、炭素源に関わらず、500°C近傍から酸化がはじまることがわかり、耐火物使用温度の比較的低温部でも組織変化をもたらすことが期待できる。極大点iiiにおける重量増加率は木質炭素で36.6%、カーボンブラックで35.9%であった。DTA曲線から主要なピークは発熱による酸化反応が進行していると思われる。

800°C付近ではAl-Zr-C系化合物は完全に酸化されないことが示唆された。800°C付近から1300°Cまでの重量減少に対応してCOとCO₂ガスの発生を検出しており、これらのガスの発生と拡散による組織への影響について検討することが今後の課題である。

5 まとめ

本研究で得られた結果をつぎにまとめた。(1) Al-Zr-C系化合物の合成に使用する炭素源は、カーボンブラックや炭化した樹皮の使用も可能である。(2) 合成されたAl-Zr-C系化合物の鉱物組成はZr₃Al₃C₅およびZr₂Al₃C₅である。(3) Al-Zr-C系化合物の酸化は500°C近傍で開始される。

原著文献

西川智洋, 前田朋之, 星山泰宏, 高長茂幸,
耐火物, 66, 264-269, (2014).

(主任研究員 西川 智洋)