

研究紹介

Al₄SiC₄材質の高温における緻密組織形成

1 はじめに

高温材料用の新規合成原料として期待される複合炭化物Al₄SiC₄について、耐火物への応用研究を進めている。MgO-CやAl₂O₃-Cなどの炭素含有耐火物にAl₄SiC₄を添加すると、高温下で気孔率が低下し、その効果は金属AlやSiCを添加した場合より大きくなる。この緻密化効果は、高温でAl₄SiC₄からAl系ガスが発生して空隙に拡散し、COガスと反応してAl₂O₃と炭素として再凝縮する反応（次式）によってもたらされると推定され、図1に示す反応機構モデルを提唱している。

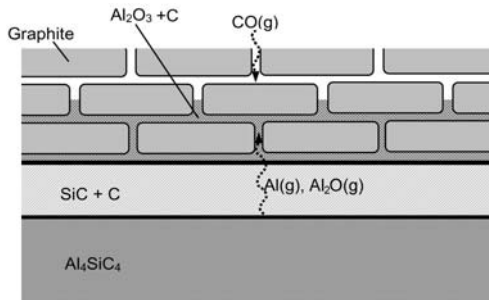
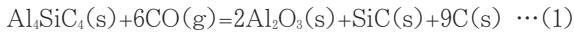


図1 炭素含有耐火物中におけるAl₄SiC₄の緻密化反応モデル

この優れた緻密化効果を最大限に利用し、従来にない緻密な耐火物組織を形成させることを意図して、Al₄SiC₄を多量に配合する手法を考案して検討を進めている。これまでに、マトリックスがAl₄SiC₄と黒鉛からなるAl₂O₃-Al₄SiC₄-C材質、および炭素原料を含まないAl₂O₃-Al₄SiC₄材質の試作実験を行い、高温下で組織中に炭素が生成してAl₂O₃-SiC-C質の緻密な組織が形成されることを確認した（図2、3）。本研究では、このようなAl₄SiC₄の高温反応をより一層明確に把握するために、Al₄SiC₄単味の材質について検討を行い、高温焼成後の組織について検証した。

2 検討方法

表1に作製したAl₄SiC₄材質の構成内容と一般物性を示す。フェノール樹脂は分散性を高めるためにエタノールで希釈して使用した。配合物を混合、混練の後に、150 MPaの一軸加圧によってボタン形状に成形し、200°C-10hの熱処理を行って試料を作製した。作製した試料を、主に鉄鋼用耐火物の実炉使用時の雰囲気をも想定して炭素粉

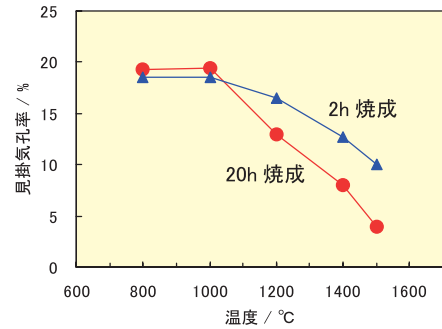


図2 Al₂O₃-Al₄SiC₄-C材質における還元焼成後の見掛気孔率

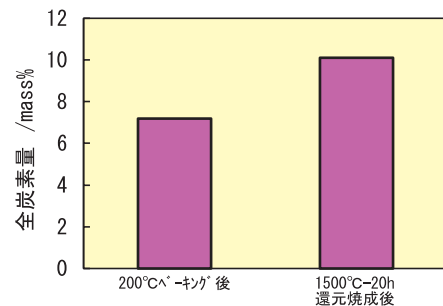


図3 Al₂O₃-Al₄SiC₄材質における1500°C還元焼成後の炭素量増加

末中で焼成し、焼成前後の重量変化、焼成後の一般物性、鉱物組成（粉末X線回折）、微構造（電子顕微鏡）を調査した。

3 結果と考察

図4にAl₄SiC₄材質を20h還元焼成した際の重量変化を示す。いずれの温度でも重量が増加しており、1200°C以上では20mass%を超える重量増加が認められる。重量増加を伴う(1)式の反応が進行しているものと推測される。高温域の挙動を見ると、1400°Cで重量増加率が最大となり1500°Cでは減少に転じている。このことは1400°Cよりも1500°Cの方が(1)式の反応の進行度合いが小さかつ

表1 Al₄SiC₄材質の構成内容と熱処理後の物性

| | | |
|------------|---|----------------------|
| 配合 / mass% | Al ₄ SiC ₄ -30μm 液体フェノール樹脂 硬化剤（ヘキサミン） | 100 外 1 外0.1 |
| 物性 | 見掛気孔率 / % かさ比重 / - 見掛比重 / - | 37.9 1.78 2.86 |

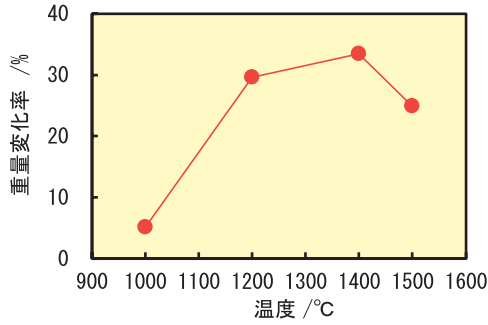


図4 20h還元焼成時の重量変化率

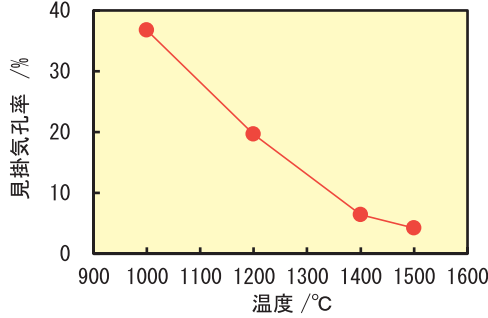


図5 20h還元焼成後の見掛気孔率

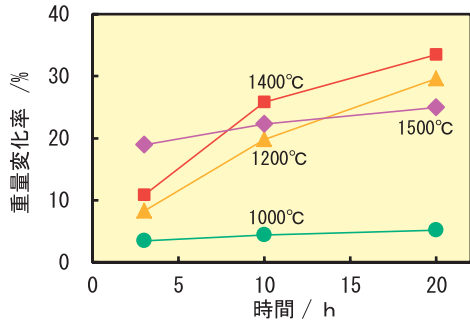


図6 還元焼成による炭素量変化

たことを示している。

一方、図5に示す見掛気孔率は温度が高くなるほど低下して、1500°Cが最も低い値を示した。この傾向は重量増加率と一見矛盾しているように見えるが、密閉気孔の生成を考慮すると理解できる。密閉気孔が生成するとその気孔にはCOガスは供給されにくくなるので、(1)式の反応は停滞すると考えられる。

図6に還元焼成の保持時間を変化させたときの重量変化を示す。1200°Cおよび1400°Cでは時間とともに重量が増加しているが、1500°Cでは3hですでに20mass%の大きな重量増が見られ、反応が急激に進行していることがわかる。その後時間を延長しても重量はあまり増加していない。この結果から、1500°Cでは急激な緻密化反応によって初期に密閉気孔が形成され、その後は反応が停滞していると推測される。

図7に20h還元焼成後の電子顕微鏡写真を示す。

1000°Cではまだ反応があまり進んでいないためAl₄SiC₄

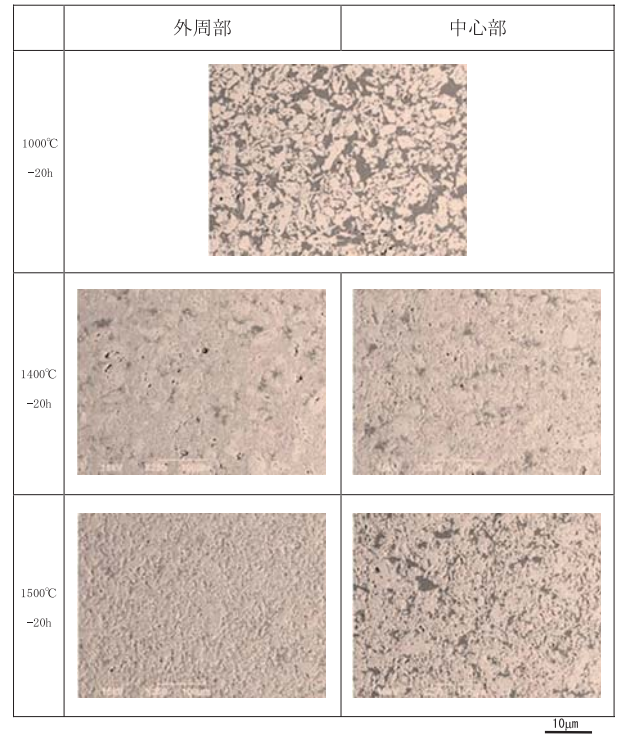


図7 還元焼成後の電子顕微鏡写真（組成像）

粒子がほぼ原形のまま分布しており、粒子間には気孔（輝度の低い領域）が多数存在している。これが1400°Cになると、緻密化反応が進行して空隙を反応生成物が充填し、気孔が大幅に減少している。それに伴って元々存在していたAl₄SiC₄の粒子形態が判別しにくい状態となっており、反応によって組織が大きく変化していることがわかる。

一方1500°Cでは、外周部（厚み約3mm）は非常に緻密な組織となっているものの、中心部では気孔が多く存在しており、あまり緻密化していない。Al₄SiC₄の反応が急激に進行して外周部が先行的に緻密な状態となり、内部へのCOガス供給（ガス拡散）が困難となったために、中心部では(1)式の反応速度が低下し、十分に緻密化しなかったことが推測される。

4 まとめ

Al₄SiC₄を多量に使用して内部まで均等に緻密化させようとする場合には、最適な焼成温度が存在することが明らかとなった。また、高温焼成によってAl₄SiC₄の反応を急激に進行させることによって、表面部のみが緻密化した多孔質材料を得ることができることも確認された。焼成温度を制御することによって、緻密質材料と多孔質傾斜材料を作り分けることが可能となる、新たな知見が得られた。

（主席研究員 星山 泰宏）