

# 研究紹介

## 炭素中のAlとSiの併用挙動

### 1 はじめに

炭素含有耐火物には炭素の酸化損耗抑制を目的としてAlやSi、 $B_4C$ などの非酸化物が添加され、耐用向上に重要な役割を果たしている。これら添加剤は、高温下でCOガスと反応して、酸化物に変化するとともに固相炭素を析出することで組織を緻密化し、強度発現にも寄与する<sup>1)</sup>。各添加剤の効果および挙動は広く認知されているが、過去の報告では単独添加について検討されたものが多く、実際の耐火物のように複数種類の添加剤の併用を検討した報告例は少ない<sup>2)</sup>。

本研究では添加剤として一般的なAlとSiに注目し、両者を併用することで、炭素と反応時の挙動を調査した。

### 2 実験

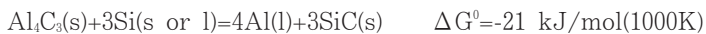
$Al_2O_3$ と炭素（カーボンブラック）をベースとする試料に外掛け10 mass%の割合で添加剤を投入し、混練・成形・乾燥してAr雰囲気にて800℃または1200℃、5時間保持の条件で焼成した。試料はAlを添加したものを試料A、Siを添加したものを試料S、AlとSiを1：1の割合で併用したものを試料ASとした。焼成後は粉末X線回折法にて結晶相を同定し、実体顕微鏡を用いたマイクロ組織の観察によりAlとSiの挙動を調査した。また、マイクロ組織の観察では走査型電子顕微鏡-エネルギー分散型X線分析装置（SEM・EDX）を用いて、同視野を元素分析することで生成鉱物の特定を試みた。

### 3 結果と考察

表1に焼成後の結晶相を示す。 $Al_2O_3$ はすべての試料に存在するため省略して示してある。試料Aでは800℃、試料Sでは1200℃から $Al_4C_3$ やSiCが生成したが、試料ASでは800℃からSiCが生成した。そのため、併用によりSiとCとの反応性が増加したことが推測できる。

図1に1200℃焼成後試料のマイクロ組織を示す。試料Aや試料Sでは添加したAlやSiの外周に炭化物が生成しているのに対し、試料ASでは気孔の周囲に殻のようなSiC（以下、SiC殻）の生成が観察された。

この理由について次のように考察する。AlとSiが共存すると、各融解温度と比較して低温域から両者が融解する<sup>3)</sup>。融解したAl-SiはCと反応して炭化物を生成するが、以下の反応式によりSiCの生成に優先性があるため、CとAl-Siの境界にはSiCが生成し、Alは内部に濃縮される。このため、併用により800℃からSiCが生成したと考える。



しかし、内部のAlが試料内に拡散すると気孔が生成するため、図1に示すようなSiC殻ができたと考えられる。この時の反応モデルを図2に示す。

### 4 まとめ

AlやSiを炭素内に単独添加すると、それぞれ外周から反応して炭化物を生成したが、併用添加するとSiC殻の内部に気孔が生成した。

これは、併用時の特異な挙動であり、Siと炭素との反応性が向上することやAlが試料内に拡散することが原因であると考える。

文献

- 1) 山口明良, 耐火物, 38 [8] 506-512 (1986).
- 2) 渡辺明, 高橋宏邦, 松木俊幸, 高橋政成, 耐火物, 36 [2] 83-85(1984).
- 3) 長崎誠三, 平林眞, 二元合金状態図集, 41(2001).

表1 焼成後の結晶相のピーク強度  
800℃

Sample	A	AS	S
Al	++++	++	
Si		++++	20+
$Al_4C_3$	++	+	
SiC		++	

1200℃

Sample	A	AS	S
Al			
Si		+	+++++++
$Al_4C_3$	+++	+	
SiC		+++	++

※+=peak intensity/1000

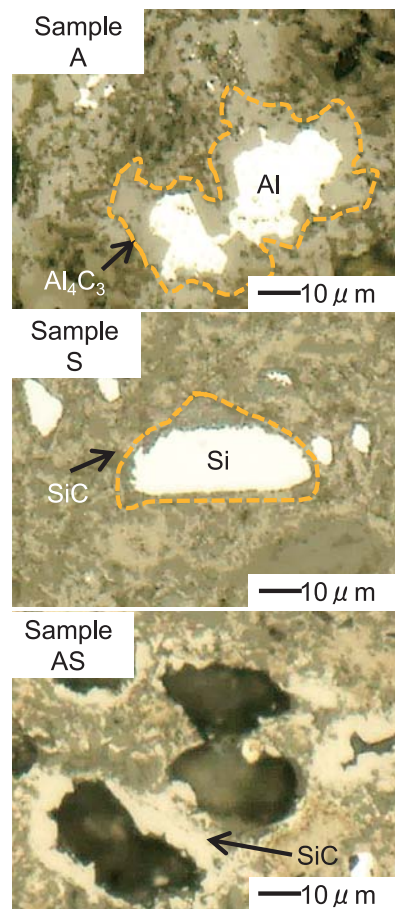


図1 1200℃焼成後試料のマイクロ組織

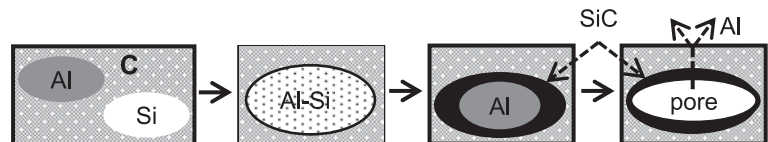


図2 Al-Si-C系の反応モデル