

## Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>-C系材質の緻密化と特性評価

### 1 はじめに

高温材料の新規原料として期待されているAlとSiの複合炭化物Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>について、耐火物への応用研究を進めている。MgO-CやAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cなどの炭素含有耐火物にAl<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>を添加すると、高温下で気孔率が低下し、その緻密化効果は金属AlやSiCを添加した場合よりも大きくなる。これらの緻密化効果は、高温下でAl<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>からAlを含むガスが発生して耐火物組織中の空隙に拡散し、COガスと反応して再びAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と炭素として凝縮する蒸発凝縮反応（次式）によってもたらされると推定され、図1に示すような反応機構モデルを提唱している。

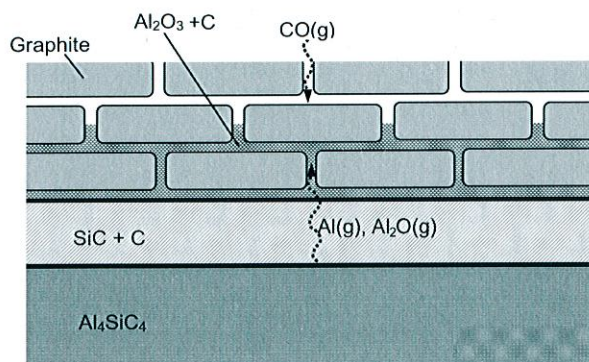


図1 炭素含有耐火物中におけるAl<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>の緻密化反応モデル

このAl<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>が有する優れた緻密化効果を最大限に利用し、従来にはない緻密な耐火物組織を形成させることを意図して、Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>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、マトリックス部がAl<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>粉末と鱗状黒鉛から構成されるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>-C材質について試作実験を行った結果、加熱時間とともに気孔率が低下し緻密な組織が形成されることがわかっている（図2）。本研究では、緻密化が進行した特異な組織が耐スラグ浸食性に与える影響について検討を行い、相平衡に基づく数値計算によって本材質の特徴を明確にすることを試みた。

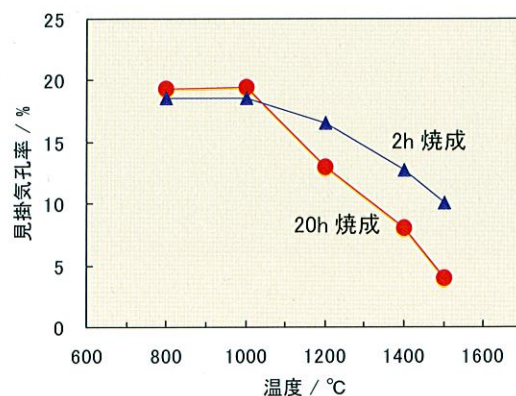


図2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>-C材質における還元焼成後の見掛気孔率

### 2 検討方法

表1に検討対象としたAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C系材質の構成内容を示す。本研究の主眼としているAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>-C材質（サンプル4）は、一般的なAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C系材質のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>細粒をAl<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>粉末に置換したもので、マトリックス部は主にAl<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>とCで構成されている。

図3に、1550°C以上の高温下でAl<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>の緻密化反応が進行した後の、マトリックス部の構成を容積比率で示す。サンプル4は(1)式の反応が進行してAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とSiCが生成するとともに、Cの容積が大幅に増大して気孔の減少に大きく寄与することがわかる。

前提としたスラグ侵食の模式図を図4に示す。一般的に耐火物のスラグ侵食は、微粒、微粉から構成されるマトリックス部で先行的に進むことから、粗粒はほとんど溶解せずマトリックス部だけがスラグと反応すると仮定した。また、耐火物表面に3mm厚みの熔融スラグ（電気炉製鋼スラグ）が付着した場合を仮定した。

表1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C系材質の構成内容

サンプルNo.	1	2	3	4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> >0.5mm	60	60	60	60
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <0.5mm	25	18	20.6	5
SiC		7	4.4	
Al <sub>4</sub> SiC <sub>4</sub>				20
C	15	15	15	15
気孔率/%	15	15	15	23

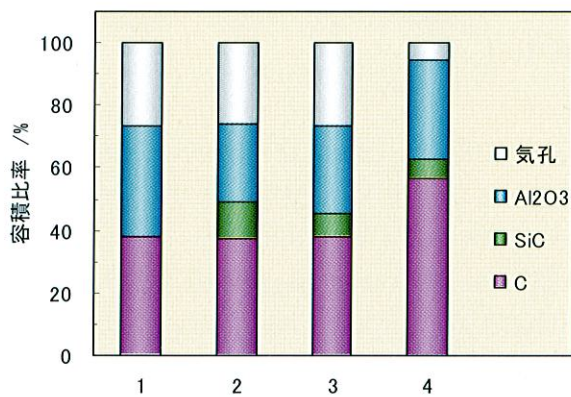


図3 緻密化反応後のマトリックス構成

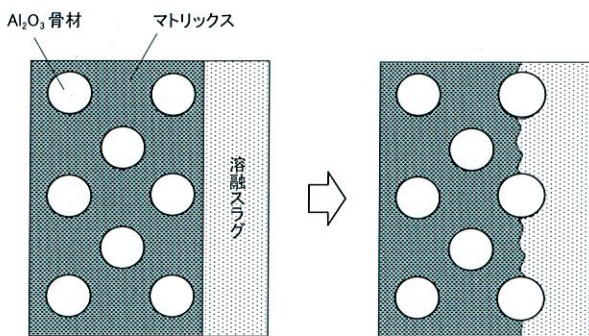


図4 スラグ侵食の模式図

### 3 結果と考察

耐火物に炭素が含まれる場合、損耗の順序は炭素の酸化消失をまず最初に考慮すべきと思われる。特に、溶融スラグ中に遷移金属酸化物が含まれる場合には、温度によらず、酸化還元反応によって炭素が容易に酸化すると考えられることから、まずスラグ中のFeOによるマトリックス部の酸化損耗量を求めた。結果を図5に示す。サンプル4は緻密化反応によって炭素量が大幅に増加しているため、FeOによる酸化損耗深さは他材質より少なく見積もられた。

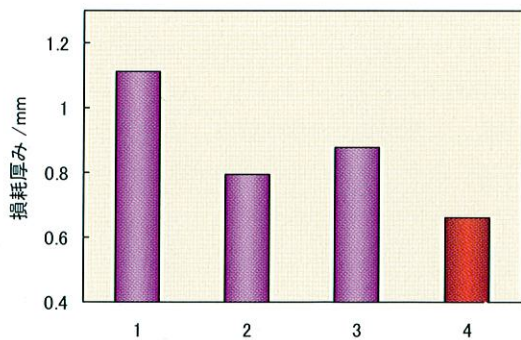


図5 FeOによる損耗量の計算結果

次の損耗過程としてマトリックス中のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と浸潤スラグとの反応について検討した。耐火物組織へのスラグ侵入経路は開口気孔であり、気孔を通して侵入したスラグは、マトリックス中の酸化物粒子と反応して比較的速やかに平衡状態に達すると推測される。ここでは開口気孔の全てが侵入スラグで満たされる場合を想定して反応後のスラグ組成を求め、得られた組成から各温度における平衡関係を計算した(熱力学計算ソフトFactSageを使用)。図6に平衡計算の一例を示す。

計算結果から浸潤・反応後の液相比率や液相生成温度、溶融温度を求めた結果、サンプル4は液相量が少なく(図7)、溶融温度と液相生成温度も高くなり、他材質より組織劣化が少なくなることが予測された。

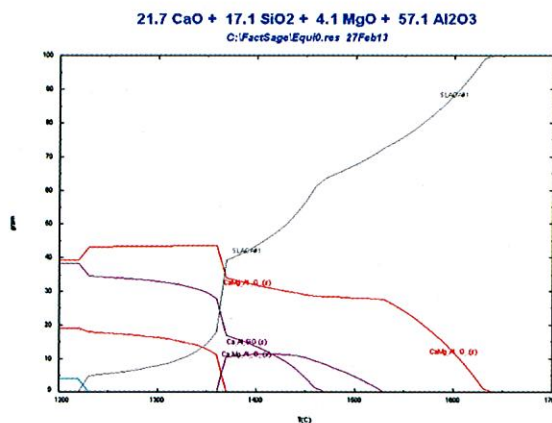


図6 浸潤後のスラグ組成の平衡計算例

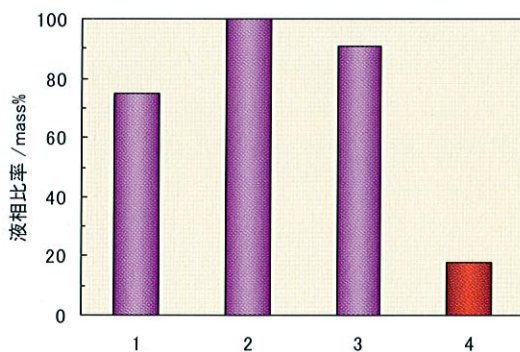


図7 浸潤後のスラグの1600°Cにおける液相比率

### 4 まとめ

Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>を主原料としたAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>-C材質は液相酸化による損耗量が少なく、スラグ浸潤による組織劣化も少なくなると予測された。高性能材質の開発に寄与することが期待される。

(主席研究員 星山 泰宏)