

高機能耐火材料の研究開発 ～複合炭化物の多量合成～

1. はじめに

地殻中に多量に存在するAl, Si, Cを構成元素としたAl-Si-C系化合物は、新規耐火物原料として注目されている。中でも、 Al_4SiC_4 は、広い温度域で安定、高融点および耐水性に優れた特徴があり、耐火物への利用に期待が持てる物質である。しかし、従来の Al_4SiC_4 合成は、製造コストが高いという問題があった。

本研究では、低コスト・多量合成を指向し、誘導炉を用いた燃焼伝播合成法の可能性を検討した。

(参考：“燃焼伝播合成法”とは、物質の化学反応で生じる反応熱とその伝播を利用して、物質内で反応を持続させ、材料を合成する手法)

2. 実験条件

本研究で検討した燃焼伝播合成法の実験条件を表1に示す。用いた原料は工業用グレードであり、混合粉体900gを専用容器に入れ、それを以下の2タイプの誘導加熱炉内にセットした。

(図1)

- 1) 大気式 (日本マテリアル(株)所有)
- 2) 雰囲気制御式 (真空Ar置換) (第一機電(株)所有)

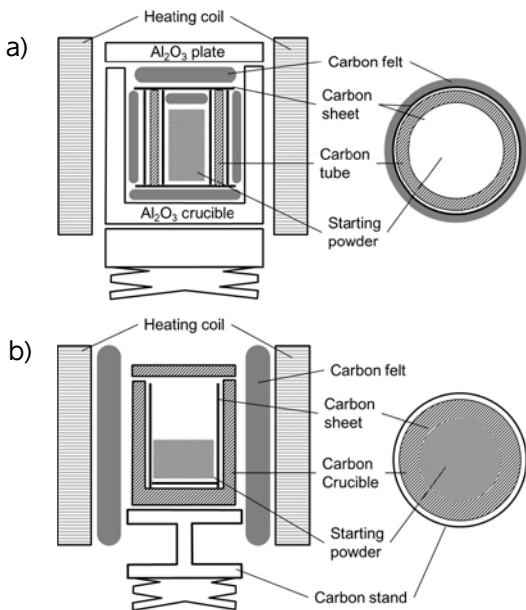


図1 大気式 a) と雰囲気制御式 b) 誘導加熱炉の概要図

表1 燃焼伝播合成法の実験条件

燃焼伝播合成法	原料 (工業用グレード)		原料混合粉試料量900g	大気式誘導加熱炉使用の場合							
	金属Al	純度99.8%		高出力短時間加熱系 (ルツボ内Ar置換)				低出力長時間加熱系 (ルツボ内Ar置換)			
	金属Si	純度98.3%		条件	出力	加熱時間	総熱量	条件	出力	加熱時間	総熱量
	カーボンブラック	純度99.9%	1-a)	35kW	4min	2.3kWh	2-a)	15kW	11.7min	2.9kWh	
	原料モル比	Al:Si:C=4:1:4	1-b)		5min	2.9kWh	2-b)		12.4min	3.1kWh	
			1-c)		6min	3.5kWh	2-c)		13.2min	3.3kWh	
			雰囲気制御式誘導加熱炉使用の場合				2-d)		14min	3.5kWh	
			3-a)	30kW	13min	6.5kWh	2-e)		14.8min	3.7kWh	
							2-f)		15.6min	3.9kWh	

3. 大気式誘導加熱炉使用の場合

3-1. 高出力短時間加熱系の結果 (図2)

- ・ 試料断面に同心円状の空隙が生じた。
⇒燃焼波の伝播と同時に生じた体積収縮の跡。
- ・ 6min加熱には、金属光沢部とその外側 (表層部) に黒色部が認められた。

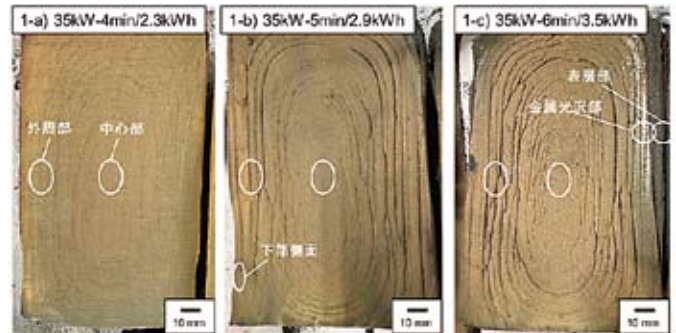


図2 出力35kWで合成後の試料切断面 (○印はXRD箇所)

<XRD (粉末X線回折) の結果>

- ・ 中心部はいずれも Al_4SiC_4 単相のみであったが、加熱時間 4 min, 5 min, 6 minの外周部には、 Al_4SiC_4 の他に、 Al_4C_3 が確認された。
⇒中心部は周囲から伝播した燃焼波の熱量が十分であったのに対して、外周部は不十分であったと推察。
- ・ 加熱時間が長いほど、外周部の Al_4C_3 のX線強度が下がった。
⇒3-3節で考察。
- ・ 金属光沢部には、 Al_4SiC_4 、Al、Siが同定され、表層部には Al_4SiC_4 とGraphiteが同定された。
⇒生成された Al_4SiC_4 の分解が推察される。

3-2. 低出力長時間加熱系の結果 (図3)

- ・ 金属光沢部とその外側 (表層部) の黒色部は認められなかった。
⇒合成時の最大温度が、高出力短時間加熱系よりも低かったと考えられる。

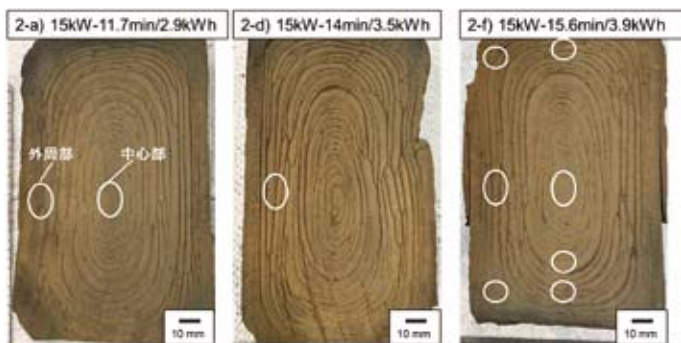


図3 出力15kWで合成後の試料切断面 (○印はXRD箇所)

<XRDの結果>

- ・中心部はいずれも Al_4SiC_4 単相のみであった。
⇒高出力短時間加熱系と同様に、中心部は Al_4SiC_4 単相になりやすい。
- ・外周部では、加熱時間が長くなるほど、 Al_4SiC_4 のX線強度が高くなり、 Al_4C_3 は下がる傾向を示した。
⇒3-3節で考察。

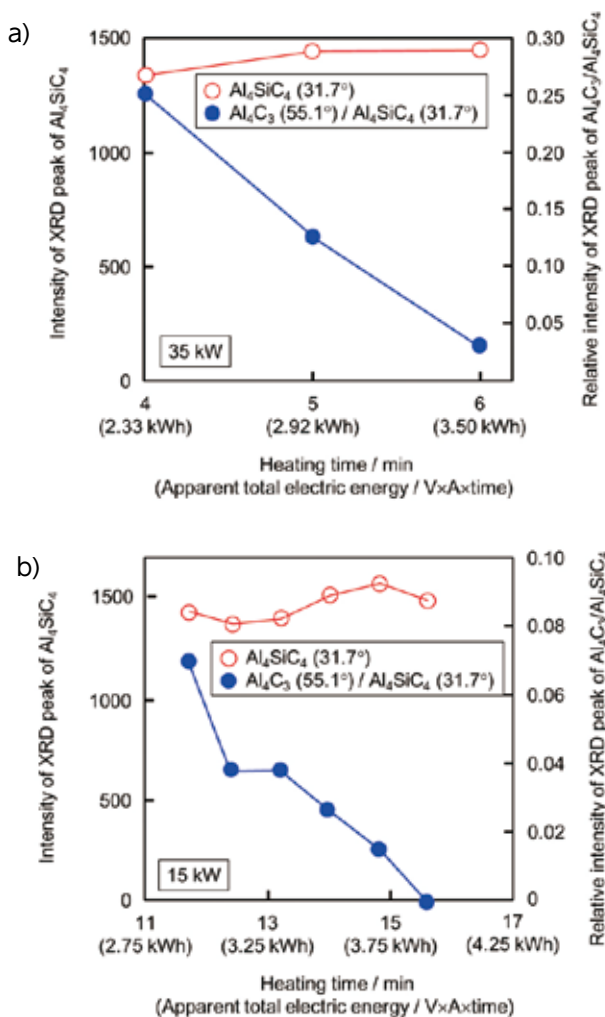


図4 試料外周部における合成時間とX線強度比 (a) 出力35kW、(b) 出力15kW

3-3. X線強度比から見る単相合成の可能性

Al_4C_3 と Al_4SiC_4 とのピーク強度比を算出し、簡易的な定量判断を行った (図4)。その結果、低出力で約15min、高出力で6min以上でピーク強度比が0となった。そのときの電力量を簡易計算すると高出力の条件で3.8kWh、低出力の条件で3.9kWhになり、本装置で単相の Al_4SiC_4 を得るには、3.8-3.9kWhのエネルギー量が必要であることが示唆された。

3-4. 大気侵入の影響

Al_4SiC_4 単相が期待される低出力長時間加熱系の加熱時間15.6minの場合について再実験を行い、試料の調査部位を増やしてXRD解析を行った (図3 2-f)。

- ・0.9%の重量増加があり、酸化物、窒化物の発生の可能性があった。
- ・試料の外周コーナー部で $\text{Al}_6\text{C}_3\text{N}_2$ が生成していた。
⇒ $\text{Al}_6\text{C}_3\text{N}_2$ は低窒素雰囲気下で生成するので、ごくわずかな大気侵入でも生成する可能性が高い。
⇒時間とともに大気が侵入し、窒素濃度が上昇したと考えられる。

一方、高出力短時間加熱系では、加熱5minでは、 Al_4SiC_4 単相のみ、6minではさらにGraphiteを同定。

- ⇒ Al_4SiC_4 と Graphite が同定されたことは、CO分圧の存在 (即ち、大気侵入) が考えられる。
- ⇒短時間加熱であったため、この条件では、重量増加率が小さく、窒化物が同定されるまでには至らなかったと推察される。

4. 雰囲気制御式誘導加熱炉使用の場合

前節の結果を参考に雰囲気制御下30kW、5-6minの条件を設定した。しかし、温度上昇が得られなかったため、13minまで延長したところ、1500℃まで上昇したが、同時に白煙が発生。

- ⇒XRD結果、主鉱物相に Al_4SiC_4 、外周部に Al_4C_3 を同定したが、 $\text{Al}_6\text{C}_3\text{N}_2$ は同定されなかった。
- ⇒白煙は、Al-O系、Si-O系酸化物系ガス種等と推定

5. まとめ

- 1) Al_4SiC_4 の短時間多量合成が、誘導炉を用いた燃焼伝播合成法によって可能になった。
- 2) 1バッチ900gの Al_4SiC_4 がほぼ単相となる電力量は、今回用いた大気式誘導加熱炉では条件に関係なく3.5kWh程度と算出され、カーボン炉 (200g) の条件 (20kWh) に比べ、製造における消費エネルギーの低減が可能である。
- 3) 雰囲気制御式誘導炉加熱では、窒化物の生成なしに合成が可能であった。
- 4) 必要入力エネルギーは装置ごとに差異があるので、使用する装置ごと、その検証が必要である。