

研究紹介

Al₂O₃-Al₄SiC₄-C材質の高温酸化特性

1 はじめに

耐火物の新規合成原料探索の一環として複合炭化物の検討を進めており、Al-Si-C系において比較的安定な化合物Al₄SiC₄に注目している。これまでの検討から、炭素含有耐火物にAl₄SiC₄を添加すると高温で次式の反応



が進行し、金属AlやSiCを添加した場合より大きな緻密化効果が得られ、多量に配合すると非常に緻密で特異な組織が形成されることがわかっている。本研究では、Al₄SiC₄を多量に組み合わせたAl₂O₃-Al₄SiC₄-C材質について、高温での酸化挙動を検討した。

2 実験方法

Al₄SiC₄の反応が進行した際に緻密な組織が形成されることを意図し、マトリックスの大部分がAl₄SiC₄から成る材質を作製した。表1の配合物を混練して150MPaで成形後、250℃に加熱してフェノール樹脂を硬化させ供試試料とした。試料は炭素粉末中で1500℃-20hの焼成を行ってAl₄SiC₄の反応を進行させた後、大気雰囲気中、1300℃-3hの条件で酸化試験を実施した。試験後の鉱物組成および微構造をXRD、SEMを用いて解析した。

表1 Al₂O₃-Al₄SiC₄-C材質の構成内容

		(mass%)	
No.		1	2
電融アルミナ	-1mm	60	60
	-75 μm	25	—
Al ₄ SiC ₄	-20 μm	—	25
鱗状黒鉛	-150 μm	15	15
液体フェノール樹脂		外 4	外 4
硬化剤 (ヘキサメチレントラミン)		外 0.4	外 0.4

3 結果と考察

図1に作製した試料の気孔率を示す。試料No. 2は還元焼成によって重量増加を伴う緻密化が進み、見掛気孔率が大幅に小さくなっている。図2、3に酸化試験の結果を示す。還元焼成後試料に加えて、参考として焼成前

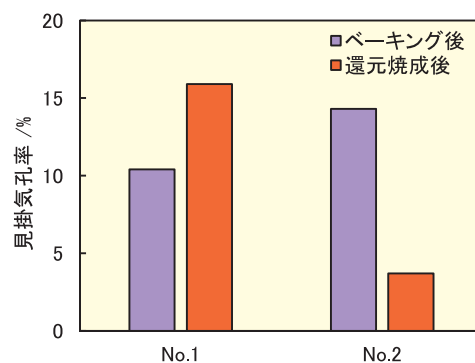


図1 見掛気孔率

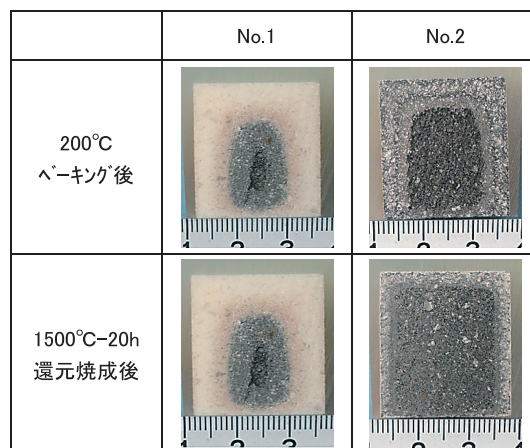


図2 酸化試験後の切断面写真

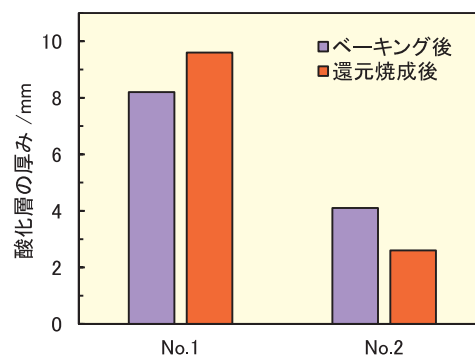


図3 酸化層厚みの測定結果

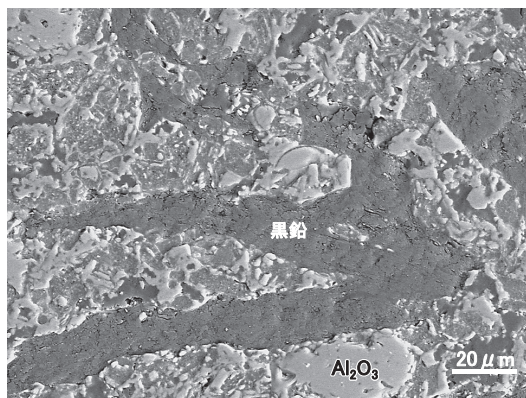


図4 酸化試験後の非酸化層のSEM組成像

の試料も酸化試験を行った。いずれもNo. 2の方が酸化層厚みが薄くなり、 Al_4SiC_4 を適用することで耐酸化性が向上することがわかる。還元焼成後では酸化層厚みがより薄くなりNo. 1の1/4となった。

図4にNo. 2の非酸化層のSEM写真（組成像）を示す。組成像では原子番号の大きい重たい元素ほど明るく写るため、黒鉛は暗い色調で観察される。帯状の形態で観察される黒鉛の周りを、 Al_4SiC_4 由来の反応生成物がくまなく充填している様子がわかる。また反応生成物が黒鉛粒子先端まで完全に被服している様子も認められる。このように反応生成物が密に黒鉛粒子を取り囲む組織が形成されることで、サンプル表面から侵入してくる酸素ガスが黒鉛に到達しにくくなり、黒鉛の酸化消失が抑制されたものと推測される。

また図5に、酸化層のSEM写真をNo. 1とNo. 2とを比較する形で示す。酸化層では黒鉛が完全に消失しているので、画像上で暗い色調に見える箇所は空隙である。No. 2では Al_4SiC_4 由来の反応生成物によって Al_2O_3 骨材が連結された組織となっているのに対して、No. 1では Al_2O_3 粒子が分離した状態で分布している様子が見られ

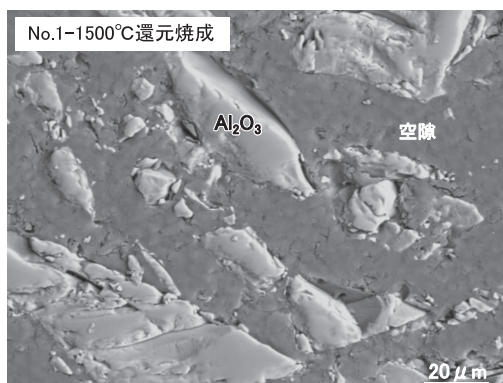
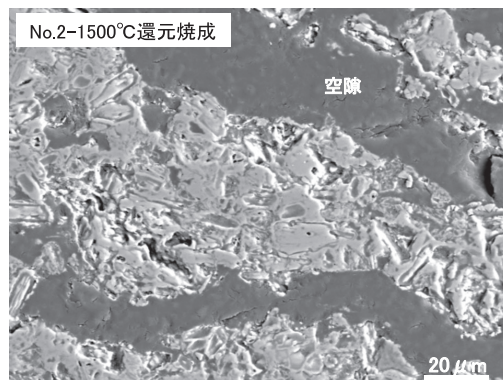


図5 酸化試験後の酸化層のSEM組成像

る。このように酸化層の組織も大きく異なっており、No. 1ではサンプル表面から侵入してくる酸素ガスは容易に内部へと拡散する一方で、No. 2では連結された組織の隙間を大きく迂回しながら内部へと侵入する必要があり見掛け上の拡散速度が遅くなることが推測される。

4 まとめ

Al_2O_3 - Al_4SiC_4 -C系材質の酸化挙動を調査した結果、 Al_4SiC_4 の適用によって酸化速度が1/4に低減された。反応生成物が空隙を充填することで酸化層中の酸素ガスの拡散速度を低下させると共に、黒鉛と酸素ガスとの直接接触を抑制したことが考えられる。

（副所長 星山 泰宏）