

Al₄SiC₄の高温反応におよぼす粒子形態および雰囲気の影響

1 緒言

アルミニウムとケイ素の複合炭化物のひとつであるAl₄SiC₄は、炭素含有耐火物の新たな機能的添加剤として一般的な認知が進みつつある化合物である^{1,3)}。最近、このAl₄SiC₄の量産化に関する報告⁴⁾がなされ、耐火物に使用できる原料としてさらに利用が促進され始めている。耐火物原料としてAl₄SiC₄の利用展開するにあたって、前述した使用環境におけるAl₄SiC₄の反応性および挙動を把握することがより重要となると考えている。とくに高温下の雰囲気に対するAl₄SiC₄の変化を検討し、その知見を広く共有することは大切である。

Al₄SiC₄粉体の大気中(酸素)における耐酸化性は過去に報告してきた⁵⁾。その一方で、大気中の主要成分である窒素ガスによる高温下の反応性ならびに粒子形態の変化については実験的な検討がまだ行われておらず、窒素ガスによる反応生成物およびその粒子形態への影響が課題として残っていた。窒素ガスは一般的な観点としてアルゴンガスと同様に不活性ガスとして認知されている。しかしながら、耐火物の使用環境下においては添加剤(アルミニウムやシリコンなど)を高温下では窒化させる反応性ガスであることが知られている。そこで、本研究ではAl₄SiC₄粒子を窒素ガス気流中で焼成し、高温反応後の粒子形態を観察することで窒素ガスによる影響を検討した。また、耐火物の原料としてAl₄SiC₄を活用するための知見として粒度を調製した粒子を大気雰囲気での反応挙動も併せて検討したので報告する。

2 実験方法

2.1. Al₄SiC₄の合成

アルミニウム粉末(99.3%、-45 μ m)、シリコン粉末(98%、-45 μ m)および鱗状黒鉛(98%、-75 μ m)をAl:Si:C=4:1:4のモル理論組成比で配合しボールミルで5時間混合した。混合物をカーボンのつぼに装填し、アルゴン気流中の1700 $^{\circ}$ C(昇温速度10 $^{\circ}$ C min⁻¹)で5時間加熱した⁶⁾。

2.2. 熱重量示差熱分析(TG-DTA)

窒素(99.9999%)、アルゴン(99.9999%)および大気(24 $^{\circ}$ C~26 $^{\circ}$ C、RH55~65%)の高温雰囲気下でのAl₄SiC₄(粒度:-45 μ m)の反応は200ml min⁻¹の各種雰囲気ガスを流通させながら5 $^{\circ}$ C min⁻¹で1300 $^{\circ}$ Cまで実施した。高温反応性評価は、熱重量示差熱分析計(EXSTAR TG/DTA6000, Seiko Instruments Inc.)をもちいて行った。

2.3. 高温反応後の鉱物相の変化ならびに粒子観察のための高温雰囲気ガス処理(管状炉)

Al₄SiC₄を窒素(99.9999%)および大気(24 $^{\circ}$ C~26 $^{\circ}$ C、RH55~65%)の雰囲気下の600 $^{\circ}$ C、800 $^{\circ}$ C、1000 $^{\circ}$ C、1200 $^{\circ}$ C、1400 $^{\circ}$ Cおよび1500 $^{\circ}$ C(昇温および降温速度をそれぞれ5 $^{\circ}$ C min⁻¹とし、各最高温度での保持なし)でそれぞれ加熱した。各温度、各雰囲気で加熱処理したAl₄SiC₄の鉱物組成はCuK α 線で2 θ =5-70 $^{\circ}$ の範囲をスキャンスピード2 $^{\circ}$ min⁻¹で測定した粉末X線回折(UltimaIV, Rigaku Corp.)から評価した。また、同様のAl₄SiC₄粒子の形態は加速電圧15kVの走査電子顕微鏡(JSM-6490, JEOL, Ltd.)で観察した。

3 結果

図1(a-c)に窒素(99.9999%)、大気(24 $^{\circ}$ C~26 $^{\circ}$ C、RH55~65%)の雰囲気およびアルゴン(99.9999%)の各雰囲気下でのAl₄SiC₄の熱重量示差熱分析を示す。図1(a)に示すように主な温度における重量増加率は約2.5%(800 $^{\circ}$ C)、約10.5%(1000 $^{\circ}$ C)および約28.7%(1300 $^{\circ}$ C)であった。重量増加が生じたことで1200 $^{\circ}$ C以上の高温の窒素ガス雰囲気下でもAl₄SiC₄が反応することがわかった。図1(b)に示すように窒素ガスの高温反応とは異なり、大気による変化は大差が生じた。大気には窒素

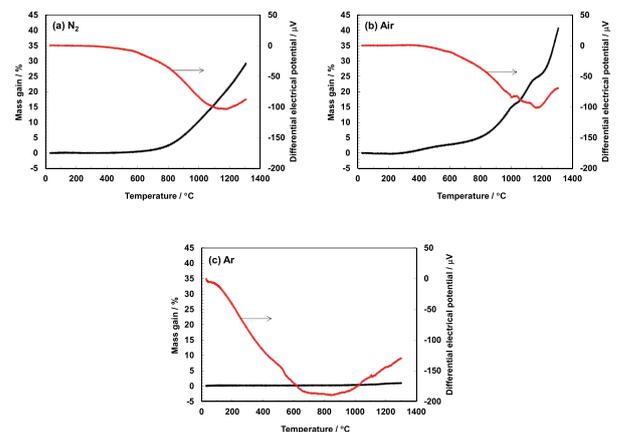


Fig.1 Thermo-gravimetric and differential thermal analyses of Al₄SiC₄ particles under each gas flow of N₂ (a), air (b) and Ar (c).

ガスが約80%占めているが雰囲気ガスが大気の場合、Al₄SiC₄の高温反応はその第二成分である酸素による影響が著しく表れることがわかった。1000 $^{\circ}$ Cから1050 $^{\circ}$ Cの範囲における発熱ピークは酸化皮膜が破られたことで酸素ガスによるAl₄SiC₄の酸化が進行したことを示唆して

おり、1100℃から1150℃の範囲の発熱ピークも同様の挙動であることが考えられる。さらに1200℃を超えると急峻な増加を示した。紙面上割棄するが、アルゴンとは重量変化がほとんど起きず、 Al_4SiC_4 の反応には不活性であった。

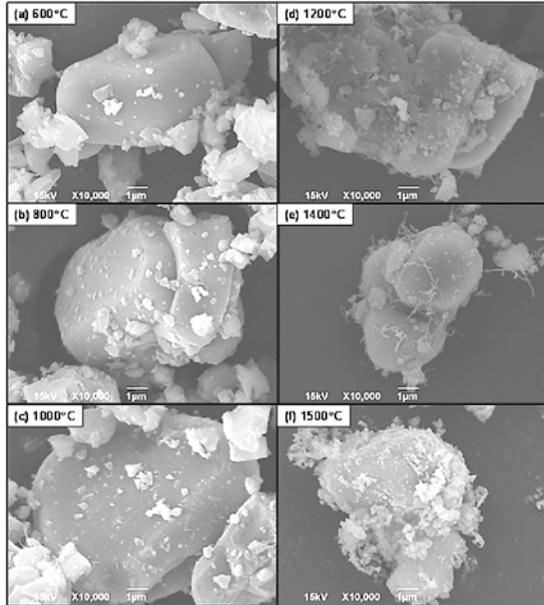


Fig.2 Scanning microscopic images of Al_4SiC_4 particles after heating at 600°C, 800°C, 1000°C, 1200°C, 1400°C and 1500°C under N_2 flow.

図2に窒素雰囲気下の各温度で焼成した Al_4SiC_4 粒子の10000倍の電子顕微鏡像を示す。(a) 600℃および(b) 800℃で焼成した粒子の外観はほとんど変化していなかったのに対して、(c) 1000℃から(e) 1400℃の範囲で粒子表面からウイスカーが生成していることがわかった。TG-DTAおよびX線回折では1000℃における反応物の生成を示唆していないが、粒子表面ではすでに反応が進んでいることがわかった。窒素雰囲気における Al_4SiC_4 からのウイスカーの生成は添加剤としての新たな機能性であり、耐火物のマトリックス中に発生すれば機械強度あるいは耐磨耗性が向上する特性である。

図3に大気雰囲気下の各温度で焼成した Al_4SiC_4 粒子の10000倍の電子顕微鏡像を示す。(a) 600℃および(b) 800℃で焼成した粒子の表面はまだ滑らかな部分を維持しており、表面には酸化皮膜が形成されていると思われる。このような外観に対して、(c) 1000℃焼成では表面が凹凸に変化し、(d) 1200℃焼成では網目形状の物質に覆われた。これは酸化皮膜が破られたことで生成したと考えられる。(e) 1400℃焼成では粒子表面に孔が生成して崩壊が始まっていた。(f) 1500℃焼成ではこの崩壊がさらに進んでいることが観察された。

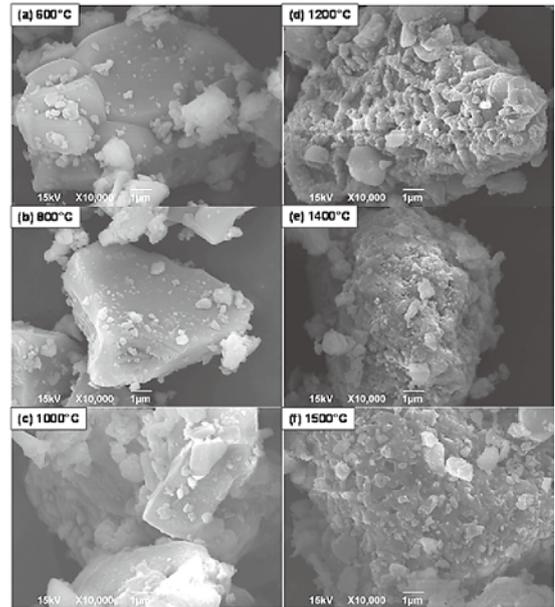


Fig.3 Scanning microscopic images of Al_4SiC_4 particles after heating at 600°C, 800°C, 1000°C, 1200°C, 1400°C and 1500°C under air flow.

4 まとめ

Al_4SiC_4 を耐火物原料として利用促進を目指し、各種高温雰囲気における反応および粒子形態の影響を評価した。 Al_4SiC_4 粒子は窒素雰囲気での1000℃からAINあるいはAIONウイスカーを生成する、大気雰囲気において Al_4SiC_4 は1200℃以上で Al_2O_3 およびムライトへ変化する。

文献

- 1) “炭素含有耐火物”，岡山セラミックス技術振興財団，(2006) pp.72.
- 2) 星山泰宏，高長茂幸：セラミックスデータブック 2015/2016，43，119-122 (2015)。
- 3) “耐火物手帳－第12版”，耐火物技術協会，(2015) pp.332.
- 4) 星山泰宏，西川智洋，高長茂幸，北垣昌規，小西武：耐火物，70 [1] 42-44 (2018)。
- 5) 西川智洋，前田朋之，星山泰宏，高長茂幸：日本セラミックス協会第27回秋季シンポジウム講演予稿集，1L26，(2014)。
- 6) 西川智洋，前田朋之，星山泰宏，山口明良：第72回原料専門委員会講演要旨集，pp.75，(2014)。

(主任研究員 西川 智洋)