

研究紹介

FactSageによる Al_3BC_3 の合成およびCOガスとの反応の検討

1 はじめに

炭素含有耐火物は大気中の酸素と反応し、酸化消失する。この問題を解決するために、Alが数%添加され、れんがの耐酸化性を高めている。しかし、Alの添加は使用中に材料中の炭素と反応し、水と反応しやすい Al_4C_3 を生成する。 Al_4C_3 の生成は、炉の冷却過程で $\text{Al}(\text{OH})_3$ を生成し、この $\text{Al}(\text{OH})_3$ は再加熱時に分解・脱水反応を引き起こすため異常膨張あるいは爆裂といった問題が懸念されている。これらの理由から、Alが添加したれんがは(Al_4C_3 が生成している可能性が高いれんが)、リサイクルが困難になるという欠点も生じる。

Al_4C_3 の生成抑制にはSiおよび炭化物等が添加される場合がある。中でも炭化物の添加では、 Al_4C_3 の生成抑制の他に耐酸化性の向上や強度の向上の効果も見込めると報告されている。特に、 B_4C 添加ではSiC添加時と比較して、少量で同等以上の耐酸化性の付与および高強度が示唆されている。

しかし、 B_4C は酸化すると低融点物質の B_2O_3 が生成し、れんがの耐溶損性は低下するため耐酸化性が律速で損傷している場合に限り添加される傾向がある。そのほかにも、 B_2O_3 は1000℃以上からガス種として系外へ揮散する特性も有しており、れんがへの応用時には注意が必要である。

一方、複合炭化物の酸化防止効果は、山口らが次式の反応で Al_4C_3 の不生成、れんがの緻密化および耐酸化性の向上を報告している。



複合炭化物の一つである Al_4SiC_4 は、AlとSiが共存する形を常に維持しているため、中間体で Al_4C_3 が生成しない。また、 Al_4SiC_4 がCOガスにより酸化される場合は、酸化物と低密度である炭素が再生成し (Eq.1)、れんがの緻密化および耐酸化性の向上に寄与する。この様に2種以上の炭化物が必ず共存した形で添加できる複合炭化物は単独添加では得られない効果が発現し、耐火物の添加剤として有望であると報告されている。

先述したSiCと B_4C の関係性を考慮すると、Al-B-C系はAl-Si-C系よりも優れた耐酸化性および強度特性を少量添加で示す可能性が高いが、耐火物における複合炭化物の報告例は Al_4SiC_4 のみである。そこで、当財団では報告例が少ないAl-B-C系についても着目することとした。ここでは、Al-B-C系のCOガス中に起こる反応をFactSageで予測し、実際にCOガス中で焼成した結果との比較を行い、検討することとした。

2 FactSageによる計算結果

株式会社計算力学センター協力のもと、Al-B-C系の相平衡状態図を作成した(図1)。その結果によると Al_3BC_3 は安定相と存在せず、 $\text{Al}_3\text{B}_2\text{C}_3$ が安定相として図示された。一方、物質材料研究機構が公開しているAtomWorksによると Al_3BC_3 が図示されている(図2)。ただし、その組成はAl:B:C=1:3:1よりも=3:2:3に近く、 Al_3BC_3 は $\text{Al}_3\text{B}_2\text{C}_3$ の疑似相である可能性が高いと思われる。

一方、XRDパターンによるA-B-C系の複合炭化物は、 $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ と Al_3BC_3 のデータが存在する。しかし、これら二つの回折線は重複しており区別が困難である。ただし、ASTMカードによると $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ と Al_3BC_3 との真密度は大きく異なる。そのため、 Al_3BC_3 の合成時はXRDパターンと真比重の二つのデータからこれら2種のA-B-C系の生成割合を判断していくことが好ましいと思われる。

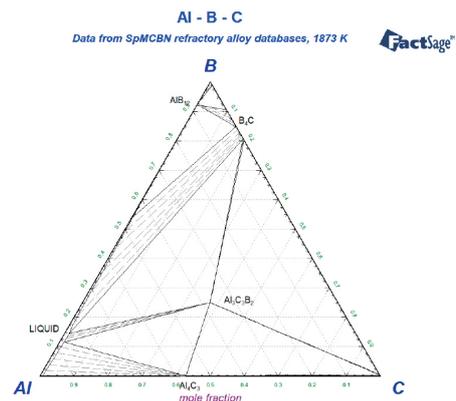


図1 FactSageによるAl-B-C系相平衡状態図

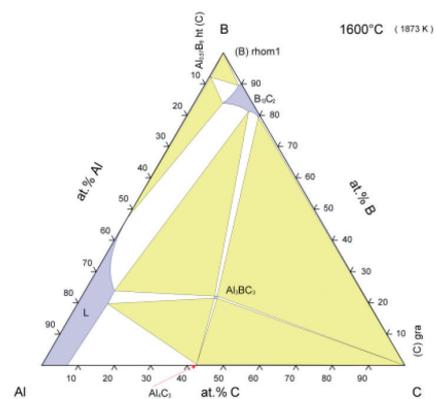


図2 AtomWorksによるAl-B-C系相平衡状態図

次に、耐火物の酸化防止剤としての添加効果を考察する。図3に $\text{Al}_3\text{B}_2\text{C}_3$ の酸素分圧に対する安定相を图示する。複合炭化物の酸素分圧に対する安定相をFactSageにて計算する場合は、炭素が極わずかに共存する条件下にすることで、実際の挙動と同様になることが多い。よって、 $\text{Al}_3\text{B}_2\text{C}_3$ も同様な状態で計算するために、ここでは $\text{Al}_3\text{B}_2\text{C}_3\text{C}_{0.001}$ の系にて計算している。図3において、 Al_4C_3 の生成が確認される領域は1800℃以上、 $P_{\text{O}_2} = -20$ 以下の時のみであり、その他の条件下では $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ と $\text{Al}_3\text{B}_2\text{C}_3$ が共存することが示唆された。この結果から、Al-B-C系もAl-Si-C系と同様で、れんがへ応用した際は Al_4C_3 の生成なしで、炭素の酸化防止剤の効果が発現すると推測される。また、Al-B-C系では生成する酸化物が約1900℃に融点を持つ $9\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{B}_2\text{O}_3$ が图示されている。高融点の酸化物が生成することは、 B_4C 添加時に懸念される耐食性の低下の問題を回避できる可能性が高い。以上の結果から、 Al_3BC_3 は耐火物の添加剤として有望である可能性が高い。

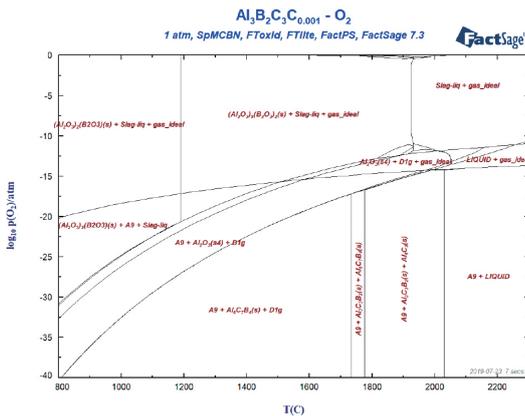


図3 FactSageによる $\text{Al}_3\text{B}_2\text{C}_3$ の酸素分圧に対する安定相の計算結果

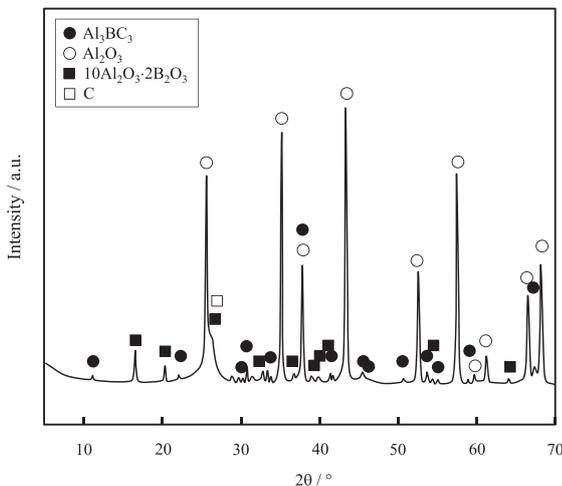


図4 1500℃、COガスフロー中で熱処理した Al_3BC_3 のXRDパターン

3 実試験による結果

FactSageでの計算結果の妥当性を確認するために、 Al_3BC_3 を1500℃、CO雰囲気下で熱処理を行った。図4に焼成後のXRD結果を示す。熱処理後の主鉱物相は Al_2O_3 であり、その他に Al_3BC_3 の残留および $10\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{B}_2\text{O}_3$ の生成が確認された。COフローでの Al_3BC_3 の酸化過程では、 Al_4C_3 の生成が認められず、FactSageの計算結果と一致した。ただ、FactSageと異なっている点は、 $10\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{B}_2\text{O}_3$ の生成であった ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 系相平衡状態図には存在しない化合物である)。しかし、 $10\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{B}_2\text{O}_3$ も1900℃を超える融点であるために、 B_4C 添加時と比較して Al_3BC_3 の添加で耐食性が向上する可能性がある。

最後に、 $10\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{B}_2\text{O}_3$ の蒸発特性を調査した結果を図5に示す。 $10\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{B}_2\text{O}_3$ は1400℃付近まではほぼ重量変化が無く、1400℃付近から重量減少が確認された。 B_2O_3 は1000℃を超える温度領域でB-O系ガス種として揮散することが報告されているのに対して、 Al_3BC_3 の酸化で生成した $10\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{B}_2\text{O}_3$ は1400℃と非常に高温まで安定であった。TG-DTAの結果は、 B_2O_3 が Al_2O_3 で安定化されたことを示唆していると思われる。

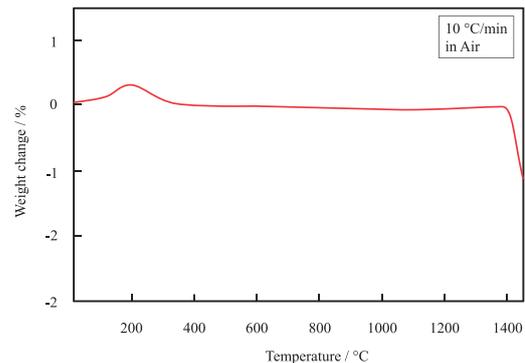


図5 $10\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{B}_2\text{O}_3$ の温度変化に対する重量変化

4 まとめ

Al_3BC_3 の合成および酸化挙動をFactSageにより推測し、COガスフロー中での実試験と比較検討をした結果、次の知見を得た。

- 1) FactSageでは Al_3BC_3 は $\text{Al}_3\text{B}_2\text{C}_3$ の疑似相として图示された。
- 2) FactSageでは Al_3BC_3 の酸化過程は Al_4C_3 が生成せず、 Al_2O_3 と高融点である $9\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{B}_2\text{O}_3$ が生成することが示唆された。
- 3) Al_3BC_3 を1500℃、CO雰囲気下で熱処理した結果、 Al_4C_3 の生成は確認されず、FactSageの計算結果と一致したが、酸化物相においては、FactSageでは图示されなかった $10\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{B}_2\text{O}_3$ の生成が確認された。
- 4) $10\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{B}_2\text{O}_3$ は1400℃付近で重量減少が始まり、 Al_2O_3 が B_2O_3 を安定化していることが示唆された。

謝辞

FactSageに関して株式会社計算力学センターに協力をいただきました。ここに感謝の意を表します。

(主任研究員 前田 朋之)