

Al₂O₃-Al₄SiC₄材質の高温における緻密組織形成

1 はじめに

高温材料用の新規原料として期待されているAlとSiとの複合炭化物Al₄SiC₄について、耐火物への応用研究を進めている。MgO-CやAl₂O₃-Cなどの炭素含有耐火物にAl₄SiC₄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Al₄SiC₄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Al₂O₃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。

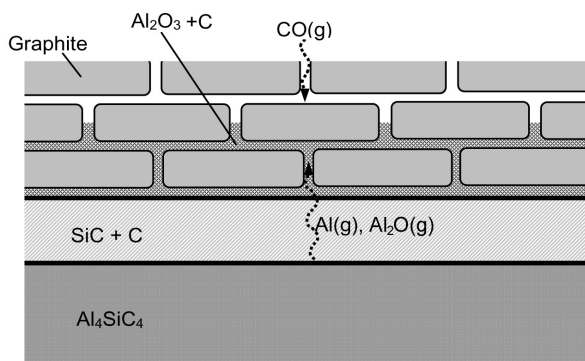
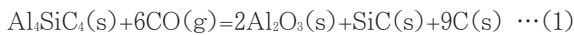


図1 炭素含有耐火物中におけるAl₄SiC₄の緻密化反応モデル

このAl₄SiC₄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、Al₄SiC₄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Al₄SiC₄粉末と鱗状黒鉛から構成されるAl₂O₃-Al₄SiC₄-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明らかとなった（図2）。本研究では、さらに踏み込んだ構成として、炭素原料を含まない材質にAl₄SiC₄を主成分として組み合わせる手法を考案し、高温における組織変化について調査解析を行った。

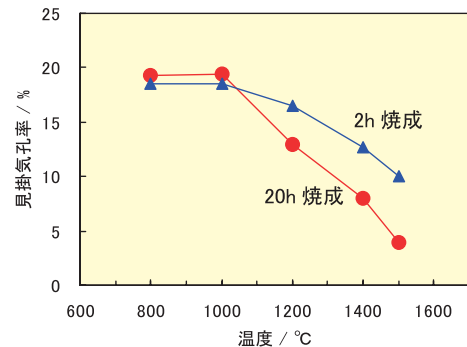


図2 Al₂O₃-Al₄SiC₄材質における還元焼成後の見掛気孔率

2 検討方法

表1に作製したAl₂O₃-Al₄SiC₄材質の構成内容を示す。電融アルミナを粗粒、中粒域に使用し、微粉域にはAl₄SiC₄粉末を組み合わせた。配合物を混合、混練の後に、150MPaの一軸加圧によって成形し、200℃-10hの熱処理を行って試料を作製した。参照用としてAl₄SiC₄を含まないNo. 2の試料も作製した。

作製した試料を、主に鉄鋼用耐火物の実炉使用時の雰囲気（炭素粉末中）を想定して炭素粉末中、1500℃で焼成し、長期間使用した場合の反応を推測するために、保持時間を20時間まで延長した。焼成時の重量変化率および焼成後の見掛気孔率、鉱物組成（粉末X線回折）、全炭素量（燃焼/赤外線吸収法）、微構造（電子顕微鏡）、気孔径分布（水銀圧入法）を調査した。

3 結果と考察

図3に焼成前後の重量変化、図4に焼成後の見掛気孔率を示す。Al₂O₃-Al₄SiC₄材質は3 h焼成の時点で既に重量増加を伴う緻密化が進行しており、保持時間の延長とともに気孔率が減少している。1500℃-20h焼成後の見掛

表1 Al₂O₃-Al₄SiC₄材質の構成内容と熱処理後の物性 (mass%)

No.	1	2
電融アルミナ -1mm	75	75
-75μm	—	25
Al ₄ SiC ₄ -20μm	25	—
液体フェノール樹脂	外 2.7	外 2.7
硬化剤（ヘキサメチレンテトラミン）	外 0.27	外 0.27
見掛気孔率 /%	17.5	15.9
かさ比重 /-	2.84	3.15
見掛比重 /-	3.45	3.75

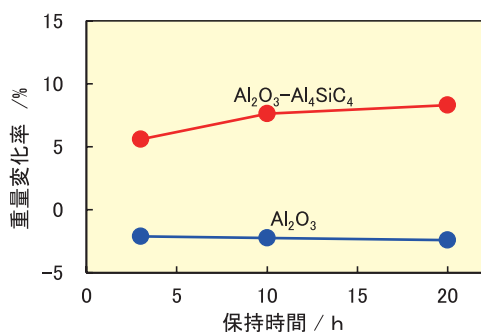


図3 1500°C還元焼成時の重量変化率

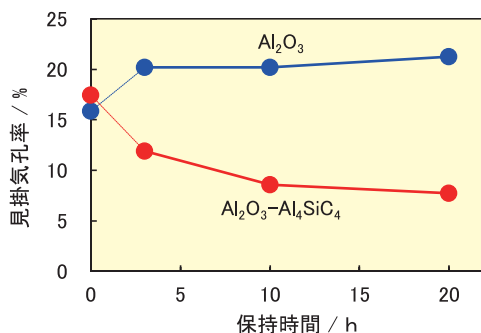


図4 1500°C還元焼成後の見掛気孔率
(保持時間0hには200°Cベーク後の値を参考としてプロットした)

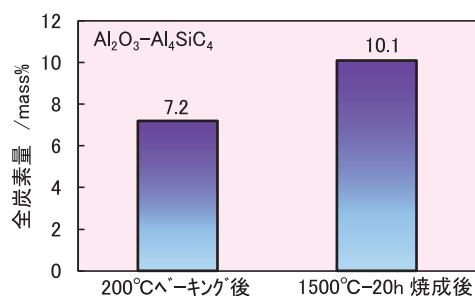


図5 還元焼成による炭素量変化

気孔率は7.5%に達し、焼成前の1/2以下にまで緻密化している。

図5に、(1)式の進行による炭素量の増大を確認した結果を示す。焼成によって、Al₂O₃-Al₄SiC₄材質の全炭素量は7.2%から10.1%へと明確な増大が認められた。この結果からAl₄SiC₄の反応率を逆算すると43%となり、配合したAl₄SiC₄の約1/2が(1)式の反応によってAl₂O₃、SiC、Cへと変化したと推定される。

図6に還元焼成前後の微構造を示す。焼成前はマトリックス中のAl₄SiC₄粒子間に大きな空隙が存在している。焼成後では元々のAl₄SiC₄粒子が判別しにくくなるとともに、空隙に微細な反応生成物が密に充填するなど、組織が著しく変化し緻密化している。

図7に気孔径分布を示す。焼成前は10μm前後の気孔で占められているが、焼成後には一変して0.05~1μm以下の微小な気孔へと変化している。

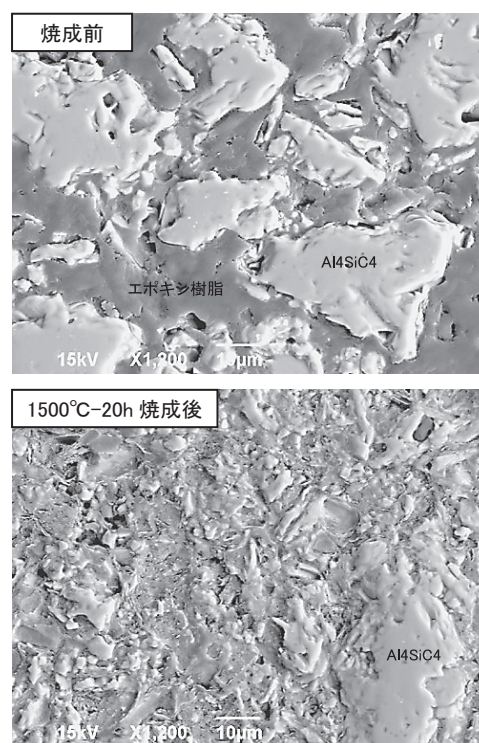


図6 還元焼成前後の電子顕微鏡写真(組成像)

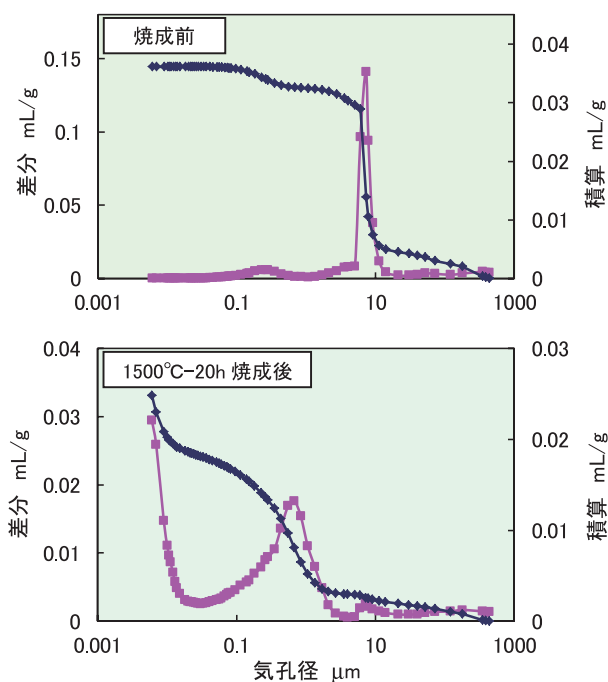


図7 焼成前後の気孔径分布

4 まとめ

炭素原料を含まないAl₂O₃-Al₄SiC₄材質においても、高温でAl₄SiC₄のとCOガスとの反応が進行することで、組織中に炭素が生成して緻密な炭素含有材質へと変化することがわかった。自己形成型の炭素導入法と言え、新しい材質設計手法として各種材質への応用が期待される。

(主席研究員 星山 泰宏)