

研究紹介

CO雰囲気におけるAl化合物による炭素の生成

1 はじめに

耐火物には強度向上や耐酸化効果のためAlやSiなどの金属が添加されており、高温のCO雰囲気中に晒されることで酸化物に変化することが知られている¹⁾。このとき同時に炭素の生成も予測されてきたが実際にそれを確認した報告はない。本研究では、金属Alを添加することによって生成する炭素について調査した結果を報告する。

金属Alは大気雰囲気下または炭素共存下でAlNやAl₄C₃へ変化することも予測されており¹⁾、反応経路に依る生成炭素への影響も調査するため、AlNとAl₄C₃の添加についても検討した。

2 実験

表1に示す配合を混練・成形後、アルミナるつぼ内に設置し、るつぼを炭素（カーボンブラック）充填したるつぼ内に埋設して1500℃×10h保持の条件で焼成した。焼成は高温時に試料と接する雰囲気を①CO+N₂、または②COにするため条件1（大気雰囲気炉）、または条件2（O₂ガス流量下の管状炉）の条件で行った。

焼成後は炭素の生成有無を確認するため外観観察および全炭素量分析を行い、生成炭素の結晶度合を調査するために粉末X線回折法（CuK α 線）を用いて測定した。また、サンプル破断面をSEMを用いて観察することで焼成後の添加剤の形態についても調査した。

3 結果と考察

焼成後サンプルの外観は焼成条件に依らずサンプルAが白色のままであり、サンプルB-Dは黒色化した。図1にその時の全炭素量を示す。黒色化したサンプルには各添加剤がCOと反応した時に生成する炭素量に相当する炭素の生成が確認できた。

図2に各サンプルのXRD結果を示す。X線回折パターンにおいてサンプルB-Dで2 θ =26.5°付近にピークが観察された。サンプルBのみ焼成条件によってこのピークが出現しないことが分かった。これは条件1の雰囲気には窒素が存在することから、AlからAlNが生成し、これが炭素の結晶化に寄与していると予測している。このことはサンプルCのピーク強度が焼成条件によらず同程度であることの結果から説明できる。

図3にサンプルBの破断面のSEM像を示す。観察箇所により、ウィスカー形状が主である部分と微細粒が主である部分が観察された。XRDより鉱物組成がAl₂O₃とCであることが分かるので、ウィスカー形状はAlNを経由してAl₂O₃に変化したものであり、微細粒はAlがガスとして揮散してAl₂O₃に変化したものであると推測している。

4 まとめ

サンプルを焼成した結果、以下の知見を得た。

- 1) 添加剤がCOと反応した場合、焼成条件によらず同程度の炭素を生成する。
- 2) 生成炭素の結晶度合は、添加剤に依存する。
- 3) 焼成後の添加剤の形態は、反応経路に依存する。

表1 配合組成 (mass%)

Sample	A	B	C	D	
原料	純度	Al ₂ O ₃ 単体	Al添加	AlN添加	Al ₄ C ₃ 添加
Al ₂ O ₃	99	100	90.0	90.0	90.0
Al	>99.8	—	10.0	—	—
AlN	98	—	—	15.2	—
Al ₄ C ₃	—	—	—	—	13.3

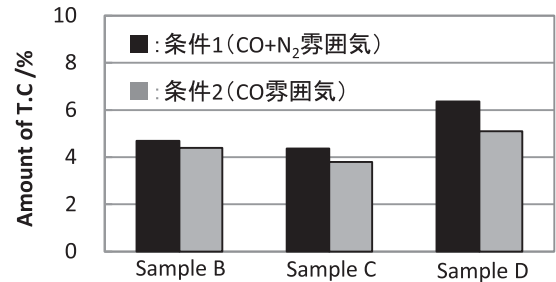


図1 1500℃-10時間熱処理後のサンプルB-Dの全炭素量分析結果

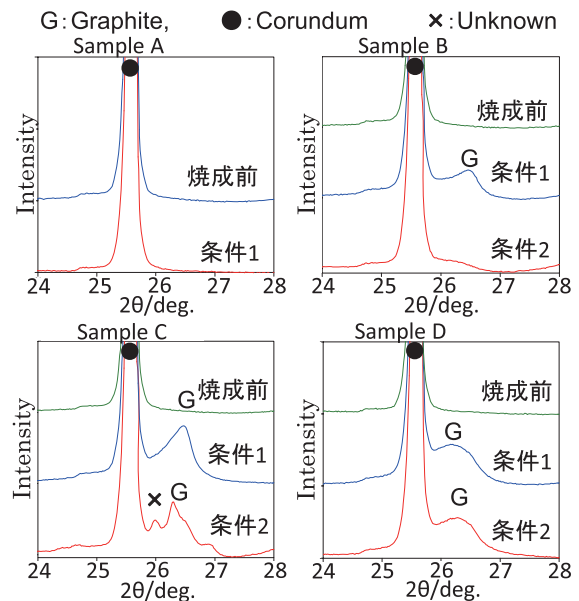


図2 1500℃-10時間熱処理後サンプルのXRD結果

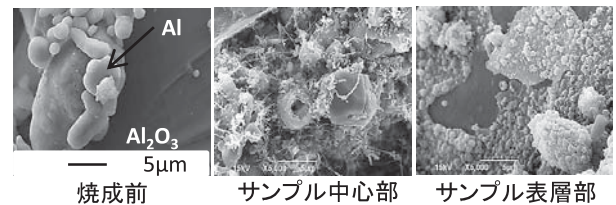


図3 条件1で焼成したサンプルBの破断面のSEM像

参考文献 1) 山口, 耐火物, 38 [8] p506-512 (1986)

(研究員 尾形 和信)