

高機能性耐火材料の開発～複合炭化物の多量合成への試み～

1. はじめに

Al_4SiC_4 は、研究初期段階において Al_4C_3 と SiC の固相-固相の反応（固-固反応と記す）であると考えられていた。そのために、合成は、 $\text{Al}-\text{Si}-\text{C}$ 混合粉末の成形体を不活性雰囲気中で熱処理する方法が一般的であった。研究・検討が進むにつれ、本合成には、 Al ガスや Si ガスといった気相種の関与も大きい（固-気反応と記す）ことが明らかとなり、出発原料は、成形体から混合粉末が主流となった。出発状態の変更により、合成時間は10時間から5時間へと大幅に短縮された。

Al_4SiC_4 はニューセラミックス材料として注目されている。 Al_4SiC_4 は、熱伝導率や熱膨張率が Al_2O_3 と類似していることや耐酸化性が高いなどの特性を有していることから、耐火物分野では炭素系れんがの酸化防止剤、ファインセラミックス分野では SiC に代わる高温部材として活用が期待されている。

期待されている Al_4SiC_4 は、上述のように合成温度が高く、保持時間も長いことから、合成にかかる消費エネルギーが大きくなりやすいという問題がある。この問題は、 Al_4SiC_4 の販売価格に直結し、普及を妨げる要因となっている。ここでは、 Al_4SiC_4 の普及を目指して合成の低コスト化を試みた。

2. 実験条件

2-1. 合成手法

図1に各合成方法における合成にかかる時間（消費エネルギー）と合成後の収率との関係を表した模式図を示す。 Al_4SiC_4 化は、固-気反応（高温、保持）を導入することで進行しやすいが、合成時間が長くなりやすい。逆に、自己発熱反応等の合成時間が短い手法になると、固-固反応が主となるために収率が低下する（未反応領域が多くなる）。今回は、この中間の方法である誘導加熱に保持を導入することで、この問題を解決できると考え、 Al_4SiC_4 の低コスト化を試みた。

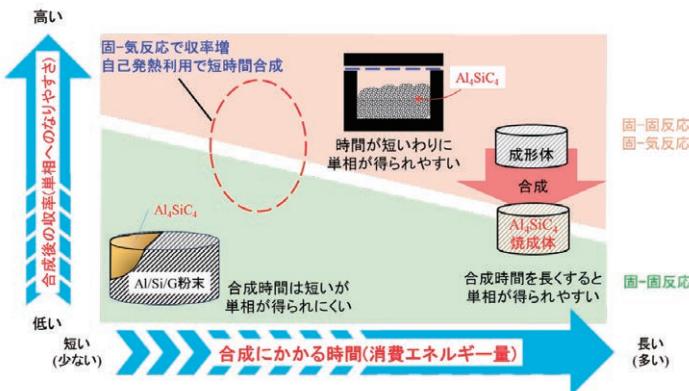


図1 各合成方法における合成時間と合成後収率との関係の模式図

2-2. 加熱プログラムと評価方法

Al_4SiC_4 は1650°C以上で単相となりやすく、1750°C以上では分解することが経験上わかっている。そこで、今回は試料ケースである黒鉛坩堝の上下温度が1650-1750°Cになるように出力制御し、15-20分の保持をアルゴン雰囲気下で行うこととした。

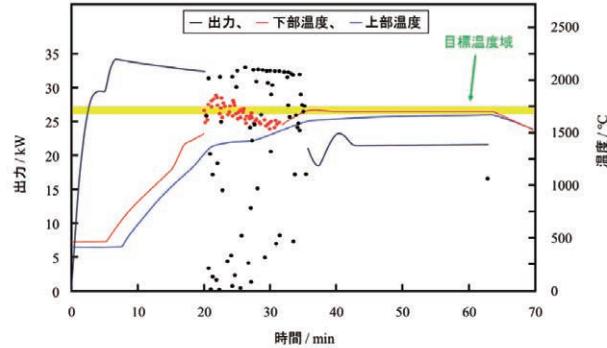
一方で、試料ケース上下が同様に昇温され、かつ、それらの温度が1650-1750°Cになるように試料ケースの位置と出力とを調整する加熱試験も行った。

Al_4SiC_4 の合成方法としての適正さは、試験後試料の切断面の外観（色むら）とその面における多個所をXRDにて測定・同定することで判断した。特に、未反応として生成しやすく、水和反応で問題を引き起こしやすい Al_4C_3 に着目した。

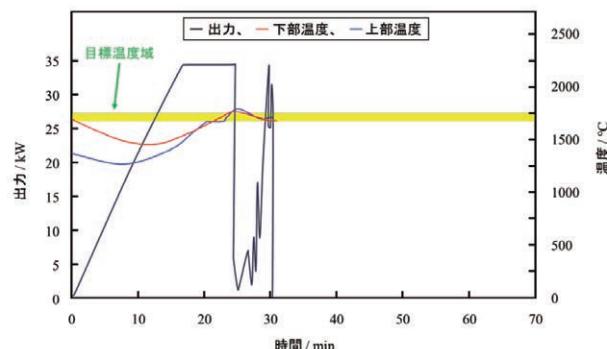
3. 結果

3-1. 温度推移

- 1650-1750°C、15-20分保持の加熱プログラムは、出力調整が困難であったが実施できた（図2）。
- 1750°Cを超えること無く保持が行え、本試験は Al_4SiC_4 が生成しやすい温度環境。



a) 試料ケースの上下が1650-1750°Cで保持された場合



b) 試料ケースの上下が同時昇温され、1650-1750°Cで保持された場合

図2 試験時間に対する合成温度の推移と出力調整の結果

表1 1650-1750°C、約15分保持した後の Al_4SiC_4 の同定結果

	ASC	Graphite	Al_4C_3
1 (底-緑部)	1900cps	600cps	250cps
2 (上部)	1800cps	1100cps	250cps
3 (上-内側部)	2300cps		
4 (中心部)	2300cps		
5 (外-黒部)	2100cps	150cps	
6 (中下-中間部)	2600cps		

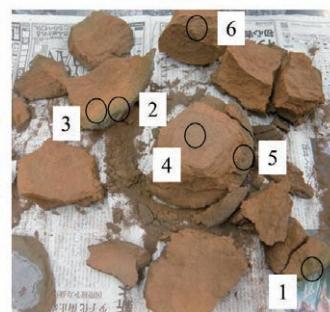


図3 1650-1750°C、約15分保持した後の Al_4SiC_4 の外観写真

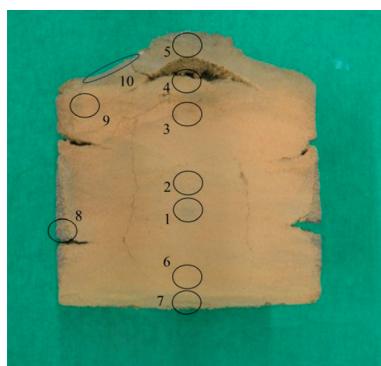


図4 上下同時昇温により1650-1750°C、約15分保持した後の Al_4SiC_4 の断面写真

3-2. 切断面の観察

- 合成後は表層の一部で変色が見受けられたが、全体的に Al_4SiC_4 の色である黄土色（図3-1）および-2))。
→表層の変色部は未反応相が生成していると思われるが、その他の部位は均質な色味をしていることから Al_4SiC_4 である可能性が高い。
- 上下同時昇温でも、変色部が多く見受けられたが（図4-5, 7,8,10）、全体的に黄土色。
→図4-7) および-8) は黒鉛が析出しているように見受けられ、出力が強すぎた可能性（分解した可能性）。
- 10) および5) は未反応相であると思われるが、本条件でも全体的に Al_4SiC_4 が生成していることが示唆。

3-3. XRDによる生成鉱物相の同定

- 表1において、主鉱物相は Al_4SiC_4 であり、他の生成鉱物相は黒鉛（グラファイト）。
- 使用時に問題となる Al_4C_3 は、外観観察での変色部にわずかに生成。
→炭素系れんがに応用可能な Al_4SiC_4 を低い消費エネルギー法である誘導加熱にて合成可能。
- Al_4C_3 は、外観の色合いから除去することが可能。
- 表2において、主鉱物相は Al_4SiC_4 であり、他の生成鉱物相はグラファイト。
- 使用時に問題となる Al_4C_3 は、外観観察での黒鉛が析出しているように見受けられた部位のみ。
→ Al_4SiC_4 の合成には、固-気反応を導入することが重要。

表2 上下同時昇温により1650-1750°C、約15分保持した後の Al_4SiC_4 の同定結果

	ASC	Graphite	Al_4C_3
1 (中心黒色部)	2000cps	3500cps	
2 (中心部)	2200cps	500cps	
3 (上-中心部)	2000cps		
4 (上-空洞下部)	2100cps	300cps	
5 (上-空洞上部)	2500cps	400cps	
6 (下-健全部)	2800cps	100cps	
7 (下-不健全部)	1500cps	200cps	200cps
8 (外周-黒部)	1200cps	600cps	50cps
9 (上-角部)	2200cps	50cps	
10(上-表層部)	200cps	3200cps	

4.まとめ

Al_4SiC_4 が分解しないよう1650-1700°Cに維持し、マスバランスを調整するために固体-気体反応を導入することで（保持の導入）、低い合成エネルギーの手法である誘導加熱でも単層合成が可能であることが示唆された。

誘導加熱による Al_4SiC_4 の合成では、条件がわずかに変化するだけで生成量に差異が生じた。工業化するには熱効率を最大限にするための調整を行う必要があるが、条件が整うと高収率で Al_4SiC_4 が合成可能となる。

誘導加熱は、 Al_4SiC_4 を合成するエネルギー（コスト）の低減に適した方法であることが再認識できた。