

報 文

MgO-Cれんがに添加した Al_4SiC_4 の挙動と作用

星山泰宏, 隠明寺準治, 山口明良

岡山セラミックス技術振興財団 〒705-0021 岡山県備前市西片上1406-18

Behavior and Effects of Al_4SiC_4 Added to MgO-C Bricks

Yasuhiro Hoshiyama, Junji Ommyoji and Akira Yamaguchi

Okayama Ceramics Research Foundation, 1406-18, Nishikatakami, Bizen-shi, Okayama 705-0021, Japan

Abstract : Effect and behavior of Al_4SiC_4 added to the MgO-C brick were investigated and discussed. The following conclusions were obtained.

- (1) The mass and strength increase gradually and the porosity decreases in the MgO-C brick with addition of Al_4SiC_4 above 1000°C.
- (2) Al_4SiC_4 reacts with CO gas to form spinel (MgAl_2O_4) and SiC above 1000°C. The formed SiC also reacts with CO gas to form forsterite (Mg_2SiO_4) above 1200°C. These reactions involve the increase of mass and volume which cause the texture densification.
- (3) The bricks containing Al_4SiC_4 have high slaking resistance after heating, because Al_4C_3 and AlN are not formed in the reaction processes.
- (4) It is found that Al(g), SiO(g) and Mg(g) form in the brick texture at the high temperature. The gases are considered to disperse and condense in the pore, and then the texture is densified efficiently.

Key words : Al_4SiC_4 , MgO-C brick, Al_4C_3 , SiC, densification

要 旨 : Al_4SiC_4 のMgO-Cれんがへの添加効果とその挙動について検討を行い, 以下の結果を得た。

- (1) Al_4SiC_4 を添加したMgO-Cれんがは1000°Cより高温側で重量と強度が徐々に増大し, 気孔率が低下する。
- (2) Al_4SiC_4 はCOガスと反応して1000°Cより高温側でSpinel (MgAl_2O_4), SiCを生成し, SiCは1200°Cより高温でCOガスと反応してForsterite (Mg_2SiO_4)を生成する。これらの反応は重量増加, 体積増大を伴い, 組織の緻密化をもたらす。
- (3) この反応過程では Al_4C_3 やAlNが生成しないため, れんがは高い耐水和性を有する。
- (4) 高温下では組織中にAl(g), SiO(g) およびMg(g)が発生し, これらが拡散しながら凝縮して気孔を充填し, 組織を効率良く緻密化することが推定される。

キーワード : Al_4SiC_4 , MgO-Cれんが, Al_4C_3 , SiC, 緻密化

1 緒言

MgO-C系や Al_2O_3 -C系などの炭素含有れんがは酸化防止剤として添加される金属や炭化物などの非酸化物によって特性が大きく変化するため, 使用条件に適応した非酸化物を選択することが重要である。近年, 非酸化物系の新規原料としてAl-Si-C系の複合炭化物が注目され研究が進められている¹⁻⁵⁾。Al-Si-C系には Al_4SiC_4 , $\text{Al}_4\text{Si}_2\text{C}_5$, $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{C}_7$, $\text{Al}_4\text{Si}_3\text{C}_6$, Al_8SiC_7 といった化合物が存在するが, 中でも Al_4SiC_4 は広い温度域で

安定であり, 融点も2037°Cと高く(図1⁶⁾), 耐水和性にも優れる等, 耐火物原料としても有望である。本報告では, 炭素含有耐火物に Al_4SiC_4 を添加した際の作用と挙動を明らかにすることを目的に, MgO-Cれんがを対象として検討した結果について報告する。

平成19年7月9日受付, 平成20年4月28日受理

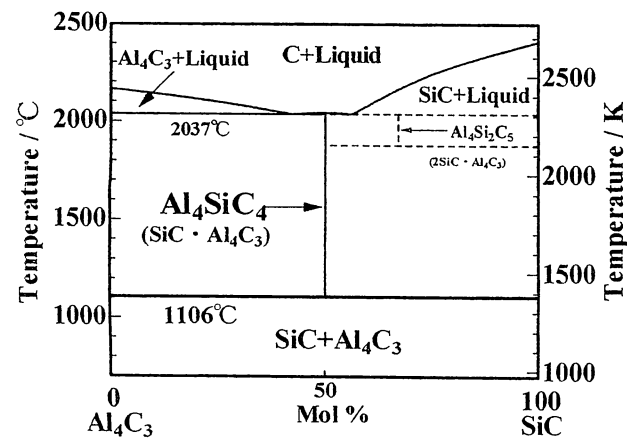


Fig. 1 Phase diagram for the pseudobinary Al_4C_3 -SiC system.

2 実験方法

2・1 試料の作製

MgO-Cれんがへの Al_4SiC_4 の添加に当たっては、 Al_4SiC_4 を粉末で添加することとし、MgO-Cれんがに一般的に使用されている金属Al粉末と置換して比較検討を行った。 Al_4SiC_4 粉末は、金属Al粉末（-200M）、Si粉末（-325M）、カーボンブラックを原料として理論組成に配合したものをボールミルで10h乾式混合し、得られた粉末をカーボンルツボ中、Ar雰囲気下で1700℃、3hの焼成を行う方法で作製した。焼成後の粉末を再びボールミルで10h乾式粉碎して平均8μmの粒度とし、供試原料とした。X線回折で確認した作製粉末の結晶相は Al_4SiC_4 の単相であった。

表1に作製したMgO-Cれんがが試料の構成内容を示す。No.4とNo.5はAlとSiのモル比率が同じになるようにし、 Al_4SiC_4 として添加した場合と金属AlとSiの混合

物として添加した場合の比較を行った。主原料である電融マグネシア、鱗状黒鉛には、純度99mass%のものを使用した。れんが試料は、表1の配合物を混合、混練の後、127MPaで成形し、200℃×6hの熱処理を行って作製した。

2・2 試験方法

見掛気孔率、かさ密度、見掛比重をアルキメデス法で測定し、加圧試験機を用いて圧縮強さを測定した。圧縮強さの測定は、圧縮荷重をかける方向をれんが成形時の加圧方向に垂直な方向とした。また実使用時のれんが内における反応や物理特性の変化を調査するために、還元雰囲気での高温焼成を行った。還元焼成には大気雰囲気電気炉を用い、れんが試料を黒鉛粉末に埋設した状態で加熱した。熱処理は昇温速度を10℃/minとし、各温度で3h保持した後に放冷する条件で行った。結晶相は粉末X線回折法を用いて調査した。また20×20×20mmに切り出した試料を、大気雰囲気電気炉中で加熱して、耐酸化性を評価した。酸化試験は、所定の温度に保持した電気炉中に試料を急挿入し、3h保持した後に炉外に取り出して放冷する方法で行った。試験後の試料は、切断面における酸化層の厚みを測定して評価した。また、加熱後の耐消化性を評価するために、還元焼成を行った後に、室内に保持して組織劣化を観察した。

3 結果

図2に、200℃熱処理後を基準とした還元焼成時の重量変化率を示す。バインダーの熱分解は800℃ではほぼ完了するため、それ以上の温度で生じる重量変化はれんが内での反応を反映したものとなる。800℃を基準として見ると、金属Alを添加したNo.2、4は1000℃焼成で重量が急激に増大しており、800～1000℃の間で重量増加

Table 1 Composition of the MgO-C brick samples

No.	[mass%]				
	1	2	3	4	5
Fused MgO (<1mm)	80	80	80	80	80
Flake graphite (<0.15mm)	20	20	20	20	20
Al powder (<75μm)		ex.3		ex.3	
Si powder (<45μm)				ex.0.8	
Al_4SiC_4 powder			ex.3		ex.5.1
Phenol resin	ex.4	ex.4	ex.4	ex.4	ex.4
Hexamethylenetetramine	ex.0.4	ex.0.4	ex.0.4	ex.0.4	ex.0.4

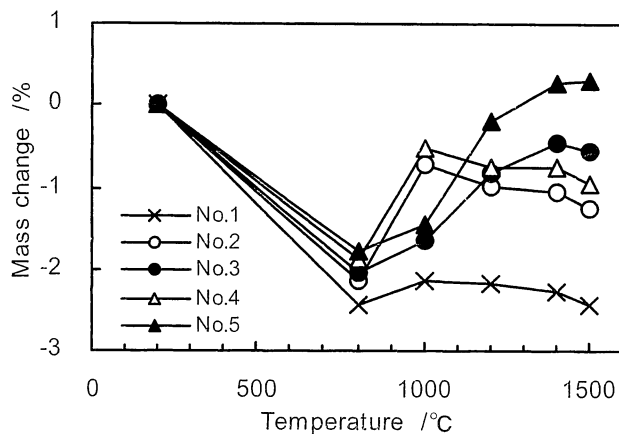


Fig. 2 Mass changes of the MgO-C brick samples during heating in the reducing atmosphere.

を伴う反応が急速に進行していることを示している。 Al_4SiC_4 を添加したNo.3, 5は, 1200°Cで重量増加を示した後に1400°Cまで重量増加が継続しており, 1000~1400°Cの間で重量増加を伴う反応が進行していることを示している。1400°C以上の焼成ではNo.2, 4よりもNo.3, 5の方が重量増加率が大きくなっており, 高温域では金属Alよりも Al_4SiC_4 の方がより大きな重量増加をもたらすことがわかる。

図3に, 還元焼成後の見掛け気孔率を示す。微細な Al_4SiC_4 粉末を添加したNo.3, 5は成形時の充填率が低下したため, No.1, 2, 4に比べて200°C熱処理後の気孔率が大きくなっている。800°C焼成による気孔率の増大は, フェノール樹脂の熱分解によるものである。無添加のNo.1は800°C以上でも温度の上昇とともに気孔率が増大しているが, 金属Alを添加したNo.2, 4では

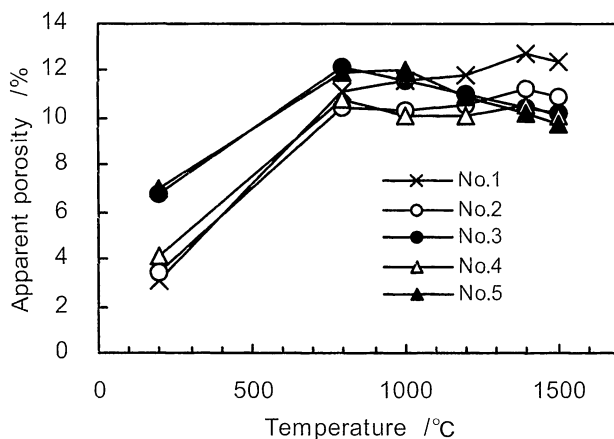


Fig. 3 Apparent porosities of the MgO-C brick samples after heating in the reducing atmosphere.

800°C以上での気孔率の大きな増大はなく, 横ばいの傾向を示している。これに対して Al_4SiC_4 を添加したNo.3, 5は, 1000°C以上で温度の上昇と共に気孔率が直線的に減少しており, 800°Cを基準とすると1500°Cでは気孔率が2%低下している。このことから, Al_4SiC_4 は図2に示されるような重量増加を伴う反応によって, れんが組織の緻密化をもたらすことがわかる。

図4に, 還元焼成後の圧縮強さを示す。フェノール樹脂の熱分解によって800°Cで強度が低下した後, より高温側では添加物の反応によって各試料の強度が増大している。金属Alを添加したNo.2, 4は1000°Cで大きく強度が増大し, Siを併用したNo.4ではその後も温度の上昇に伴って徐々に強度の増大が見られる。これに対して Al_4SiC_4 を添加したNo.3, 5は1000°Cでは強度増大は見られず, 3%添加したNo.3では1400°C以上で, 5.1%添加したNo.5では1200°C以上で強度が増大している。No.3, 5の強度の増大は急激ではなく, 温度の上昇に伴って徐々に上昇している点が特徴的である。金属Alの添加による機械的特性の急激な変化は耐スポーリング性を低下させていると思われることから, 機械的特性が温度に対して緩やかに変化するこの特性は, 耐スポーリング性改善の観点から注目される。1500°Cでは, No.2とNo.3の強度がほぼ等しくなり, AlとSi成分のモル比率を同じにしたNo.4とNo.5ではNo.4が若干高強度を示している。 Al_4SiC_4 添加による高温域における強度増大効果は, その添加量が多いほど明確であり, No.3よりもNo.5の方が高強度を示している。

図5に, 還元焼成後の結晶相を示す。主成分であるマ

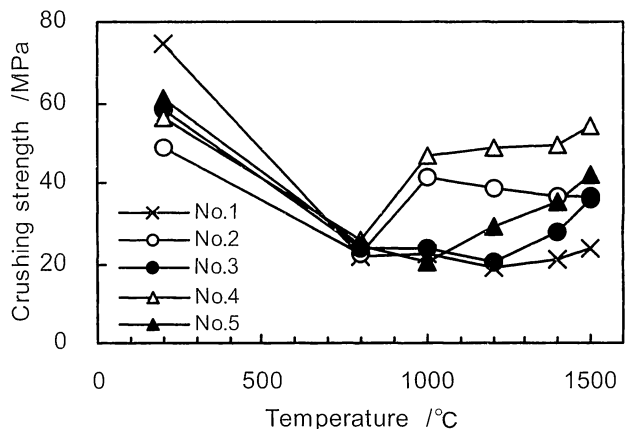


Fig. 4 Crushing strength of the MgO-C brick samples after heating in the reducing atmosphere.

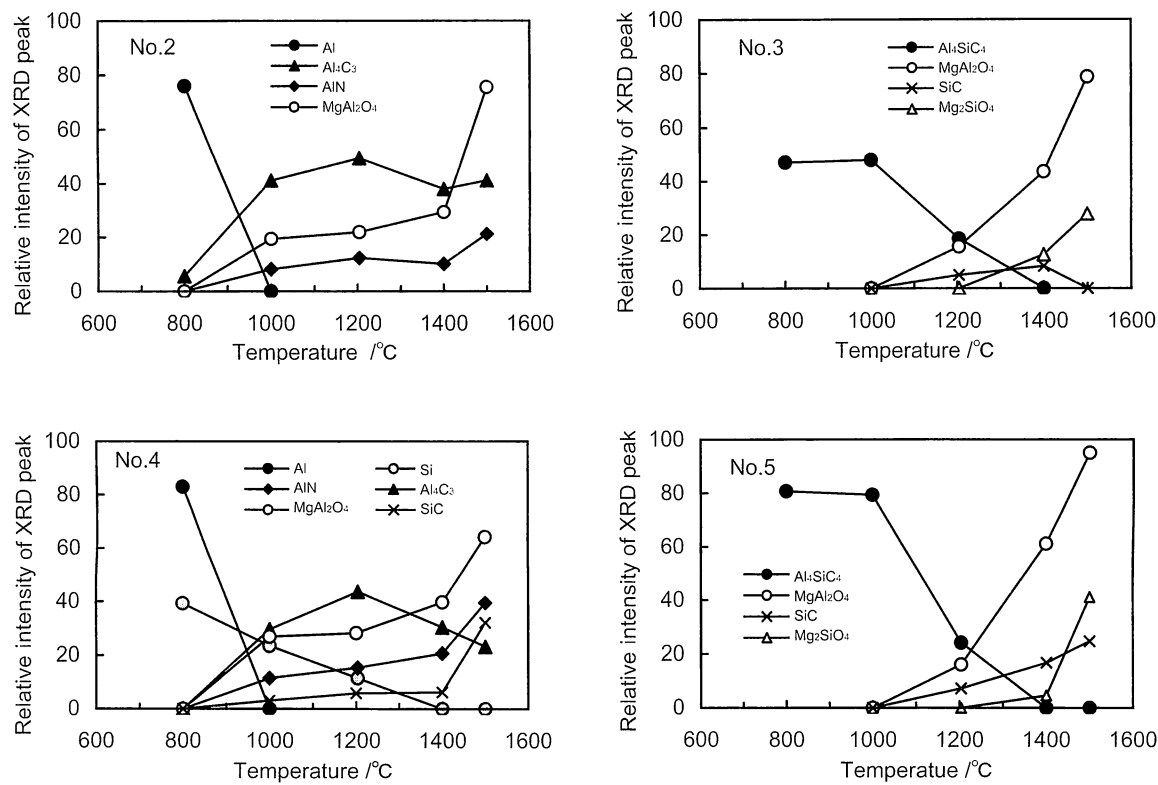


Fig. 5 Mineral phase of the MgO-C brick samples after heating in the reducing atmosphere.

グネシア (Periclase), 黒鉛 (Graphite) は省略し, 添加物の結晶相変化についてのみ表示している。縦軸には, 粉末X線回折の回折パターンから各結晶相の単独ピークの高さを読み取り, 相対強度として表示している。金属Alを添加したNo. 2, 4 では1000℃でAlが消滅し, Al_4C_3 , AlN, $MgAl_2O_4$ (Spinel) が生成している。1200℃以上ではこれらが各々漸増する傾向にあるが, 結晶相の構成に大きな変化はない。1500℃ではSpinelのピーク強度が増大しており, MgO骨材との反応も進行している。Siを併用したNo. 4 では1000℃以上でSiCの生成が認められ, 1500℃でピーク高さが増大している。No. 2, 4 とともに, 1500℃の高温域まで Al_4C_3 やAlN, SiCといった炭化物や窒化物が存在しており, 金属Al粉末およびSi粉末を添加したMgO-Cれんがの高温熱処理後の代表的な結晶相を示している。

一方, Al_4SiC_4 を添加したNo. 3, 5 では, 1000℃まで Al_4SiC_4 以外の結晶相は認められず, 1200℃で初めてSpinelとSiCの生成が見られる。温度の上昇とともにSpinelは増大し, 1400℃以上では Mg_2SiO_4 (Forsterite) も生成している。No. 2, 4 とは異なり, Al_4C_3 やAlNの生成は認められない。No. 3, 5 とともに Al_4SiC_4 は1000℃

から1200℃にかけて減少し, 1400℃では消失している。このことからMgO-Cれんが中における Al_4SiC_4 の反応は1000℃から1400℃にかけて徐々に進行することがわかり, 図2～4に示した, 物理特性が1000℃より高温で徐々に変化することと一致している。

図6に酸化試験の結果を示す。図中の白抜き棒グラフは, 200℃熱処理後のMgO-C試料を1400℃に急加熱して酸化させたときの酸化層の厚みを示している。添加

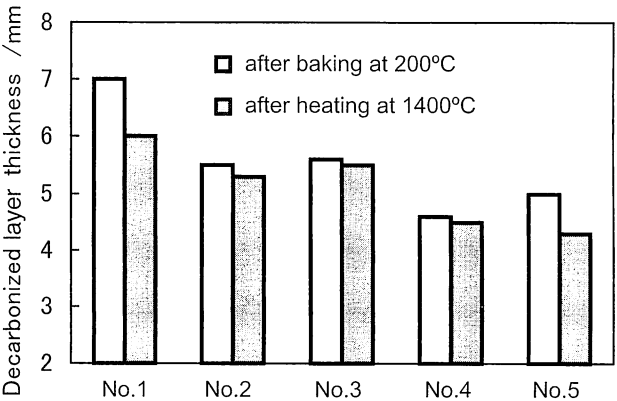


Fig. 6 Oxidation test results of the MgO-C brick samples.

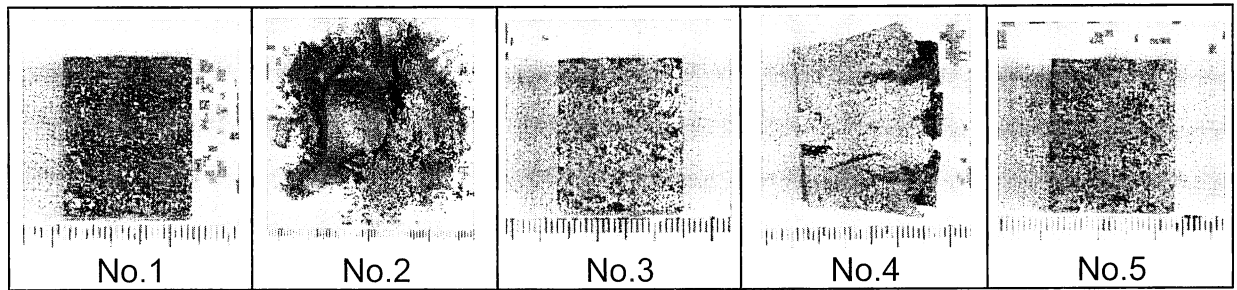


Fig. 7 Slaking test results of the MgO-C brick samples.

物を含むNo.2～5は何れも無添加のNo.1よりも酸化層が薄くなっており、添加物による酸化防止効果が認められる。金属Al、 Al_4SiC_4 を3%含むNo.2とNo.3との比較、および、Al、Si成分を等モル比率としたNo.4とNo.5との比較では、共に酸化層の厚みはほぼ同じであり、同等の耐酸化性を有している。また、図中の灰色で示した棒グラフは、MgO-C試料を1400℃で3h還元焼成した後、1400℃に急加熱して酸化させたときの結果であるが、傾向の大きな変化は見られず、 Al_4SiC_4 添加のNo.3、No.5は金属Al添加のNo.2、No.4とほぼ同等の耐酸化性を示している。

図7に、加熱後の耐消化性の違いを示す。1400℃、3hの還元焼成を行った後に、室内で2週間保持した後の外観写真を示しているが、金属Alのみを添加したNo.2は Al_4C_3 の水和反応による膨張によって崩壊、粉化しており、原形を留めていない。また金属AlにSiを併用添加したNo.4は、No.2に比べると崩壊の度合いが軽減されているものの、内部からの膨張によって大きな亀裂が生じて強度を失っている。一方 Al_4SiC_4 を添加したNo.3、No.5には亀裂の発生は全く見られず、無添加のNo.1と同じ健全な組織を維持している。図5で示したように、 Al_4SiC_4 を添加したものでは高温で熱処理しても水和反応を起こしやすい Al_4C_3 やAlNが生成しておらず、このことが良好な耐消化性をもたらしていると考えられる。

4 考察

MgO-Cれんがに添加された Al_4SiC_4 は図2～5に示したように、1000℃より高温域で重量増加を伴う反応によって酸化物、SiCへと変化し、組織の緻密化と強度増大をもたらした。以下、炭素含有耐火物中での Al_4SiC_4 の挙動を考察し、その作用について検討を加える。

まず Al_4SiC_4 の低温域における安定性について検討する。図1に示したように、 Al_4SiC_4 は本来高温で安定な

化合物であり、1106℃以下では Al_4C_3 とSiCとに分解した方が平衡論的には安定である。しかし図5に示したように、今回の実験結果ではれんが試料を800～1000℃に加熱した後も Al_4SiC_4 は変化せずに安定的に存在している。これは低温域における Al_4SiC_4 の分解反応が遅いため準安定相として存在することを示しており、今回の結果から炭素含有耐火物中においても1000℃以下の低温域で安定に存在することがわかる。

次に高温下における反応について考察する。炭素含有耐火物中における反応を考える場合、組織中の気孔に充填する気相が重要となってくる。実炉は一般的に大気に開放された条件で使用されるため、そこに用いられる耐火物の表面も大気雰囲気大気に開放されている。この場合には、1000℃を超える高温域では炭素含有耐火物内部はCOガスで満たされ、大気圧（約0.1MPa）で近似されることが考えられている⁷⁾。従って高温下における炭素含有耐火物の内部環境は、CO分圧が0.1MPaでかつ固相の炭素が共存する条件となる。この条件下における Al_4SiC_4 の反応はCOガスとの反応が主体となり、固相-気相反応が進行することになる。本研究で行った還元焼成も同様で、黒鉛粉末に埋設したれんが試料の外周および内部の環境は炭素共存下でCO分圧が0.1MPaに近い条件とみなすことができる。このときの温度と安定凝縮相との関係をGibbsの自由エネルギーから求めると図8⁸⁾が得られる。なお図の横軸の値は、標準状態0.1MPa (P° で表す)で除して基準化した無次元の分圧を表示している。図より、CO分圧が1 (0.1MPa) のときには、1560℃以下で $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ (Mullite) + Al_2O_3 + Cが安定となっており、今回実施した還元焼成において Al_4SiC_4 はこれらの安定凝縮相へと変化することがわかる。

図5に示した結晶相の変化を見ると、MgO-Cれんがに添加した Al_4SiC_4 は1200℃でSpinel (MgAl_2O_4) とSiCに

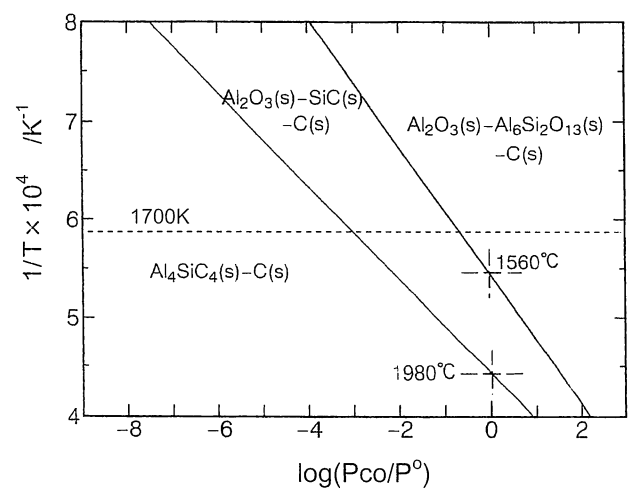
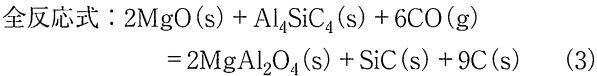
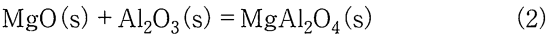
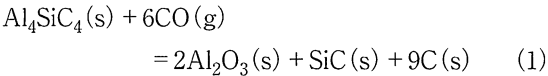


Fig. 8 Stability domains of the condensed phases in the Al-Si-C-O system. (P⁰=0.1MPa)

変化し始めており、第一段階の反応としてAl成分の酸化とSiCの生成が進行している。1400℃ではSpinel, SiCの増大とともに、Forsterite(Mg₂SiO₄)も生成し始めており、SiCが酸化する第二段階の反応も同時に進行している。これらの反応は次式のように表され、MgO-Cれんがの内部でAl₄SiC₄とCOガスとの酸化還元反応が進行して、酸化物と炭素を生成することがわかる。MgO-Cれんが中では炭素の他にMgOが共存しているので、反

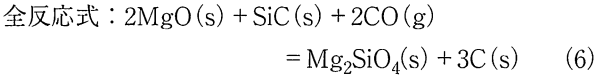
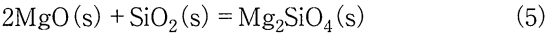
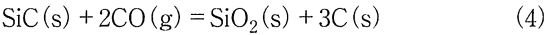
応で生じる酸化物は直ちにMgOと結合してより安定な複合酸化物を形成するものと思われる。

第一段階の反応



ここで、例えば図 8 に示した1700Kにおいては、Al₄SiC₄が存在する限りその近傍のCO分圧が近似的に10⁻³に維持され、SiCが安定に共存することになる。しかし(1)式が進行してAl₄SiC₄が消失すると、CO分圧は10^{-0.7}へと上昇し、次の反応が進行することになる。

第二段階の反応

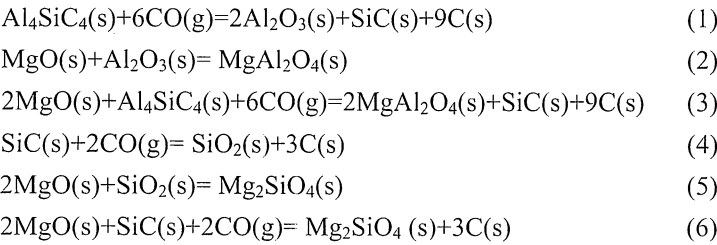


これらの反応による重量変化率、体積変化率を計算により求めると表 2 のようになり、重量増加、体積増加を伴う反応であることがわかる。重量増加と体積増加はともに、(1)式、(4)式で表されるCOガスとの反応の寄与が大きいことも見て取れる。(1)式、(4)式による体積の

Table 2 Calculated mass and volume changes of the reactions in the MgO-C brick

Equation No.	Mass change /%	Volume change /%
1	+91.3	+199.2
2	0	+7.8
3	+63.5	+152.0
4	+139.7	+287.9
5	0	-9.8
6	+46.4	+136.8

*Following values were used as density [×10³ kg・m⁻³]
Al₄SiC₄(s):3.03 Al₂O₃(s):3.99 SiC(s):3.22 SiO₂(s):2.33
MgAl₂O₄(s):3.58 Mg₂SiO₄(s):3.22 MgO(s):3.56 C(s):1.60



増大はC(s)析出の寄与が大きく、組織の緻密化と密接に関連していることが推測される。

ここで(1)～(6)式で示した反応がれんが組織内でどのように進行するかを考えてみる。前掲の式は反応に関わる気相種としてCO(g)のみを考えているが、実際の反応ではAlやSiを含む気相種が深く関与している。図9⁸⁾にGibbsの自由エネルギーから求めたAl-Si-C-O系における1700Kでの平衡蒸気圧を示す。図中に示すように種々の気相種が存在するが、中でもAl(g)とSiO(g)の分圧が高くなっており、この2種の気相種に注目すれば反応を考察することができる。Al(g)、SiO(g)の分圧はCO分圧によって変化するが、最も高い領域ではともに 10^{-4} 前後にまで達しており、反応の進行に影響を与えるレベルにある。図中にはCO分圧による安定凝縮相の変化も示されており、CO分圧が 10^{-3} 以下では $\text{Al}_4\text{SiC}_4(\text{s}) + \text{C}(\text{s})$ が安定、CO分圧が $10^{-3} \sim 10^{-0.7}$ の範囲では $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{SiC}(\text{s}) + \text{C}(\text{s})$ が安定、CO分圧が $10^{-0.7}$ 以上では $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}(\text{s}) + \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{C}(\text{s})$ が安定となっている。従って、れんが中に存在する Al_4SiC_4 粒子の表面付近では、CO分圧は近似的に 10^{-3} に保持される。この条件下ではAl(g)の蒸気圧が最も高いことから、 Al_4SiC_4 粒子表面からAlの蒸気が発生し、Al(g)分圧が低くCO分圧の高い周辺組織に拡散することが推測される。この反応は(7)式で表される。CO分圧が 10^{-3} より高くなると(8)式の反

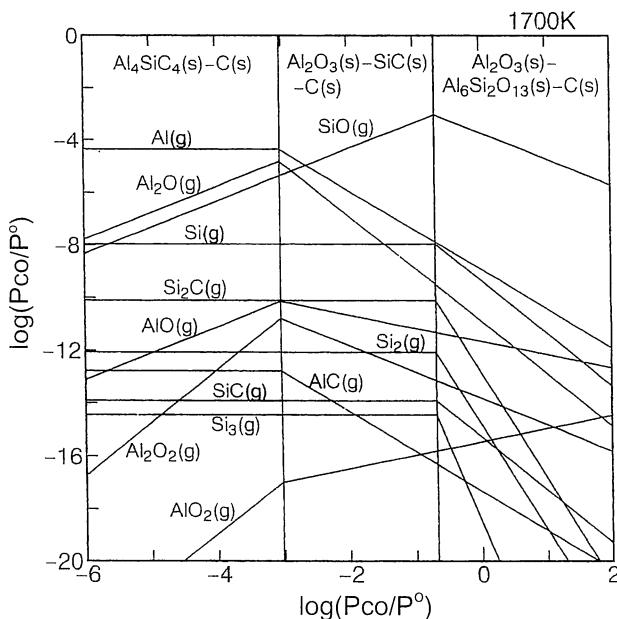
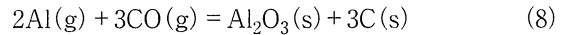
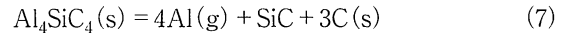


Fig. 9 Equilibrium partial pressures of the gases in the Al-Si-C-O system. ($P^\circ=0.1\text{MPa}$)

応によって Al_2O_3 が析出する。この蒸発凝縮反応は Al_4SiC_4 粒子の近傍で継続的に起こると思われ、 Al_4SiC_4 粒子は徐々にSiCと炭素とに置き換わって行く。



ところが図5の結果からはAl成分の酸化生成物として Al_2O_3 は検出されておらず、Spinel(MgAl_2O_4)のみが同定されている。このことから、生成したAl(g)は少し離れて存在するMgO粒子表面まで拡散移動してそこで(9)式の反応を起こしている可能性も考えられる。あるいは、 Al_4SiC_4 の存在によってCO分圧が 10^{-3} 付近まで低下することによって、 Al_4SiC_4 粒子に隣接するMgO粒子からMg蒸気が発生した可能性も考えられる((10)式)。図10⁹⁾にGibbsの自由エネルギーから求めたMgO(s)から生成するMg(g)の平衡蒸気圧とCO分圧、温度との関係を示す。CO分圧が 10^{-3} のときのMg(g)蒸気圧は、1200℃で 10^{-4} 、1400～1500℃では $10^{-1} \sim 1$ に達しており、反応に影響を与えるレベルにある。生成したMg(g)はAl(g)とともに周辺組織に拡散して、CO分圧の高い箇所で(11)式の反応によって凝縮することが推測され

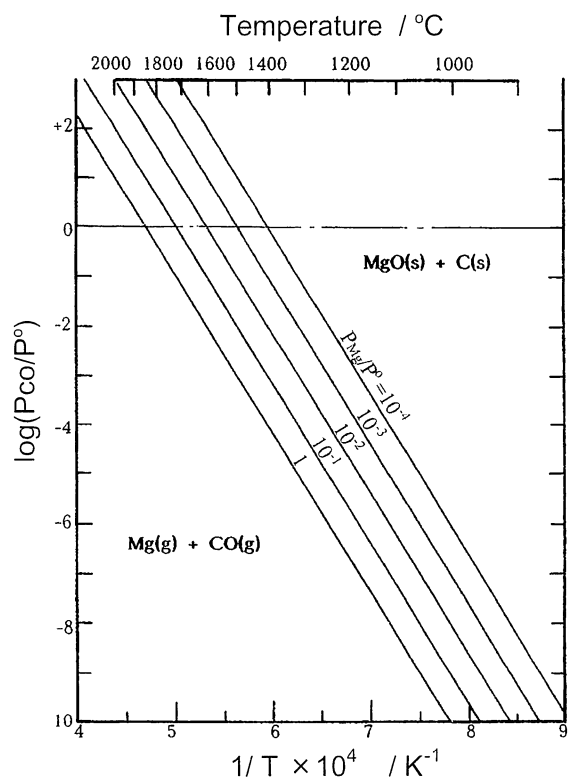
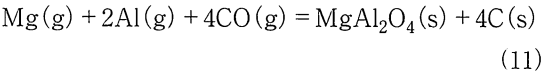
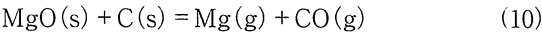
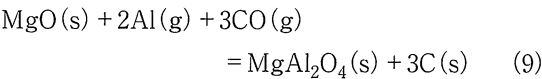
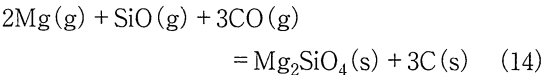
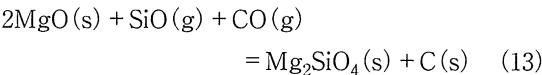
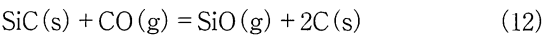


Fig.10 Equilibrium partial pressures of Mg gas in the Mg-C-O system. ($P^\circ=0.1\text{MPa}$)

る。

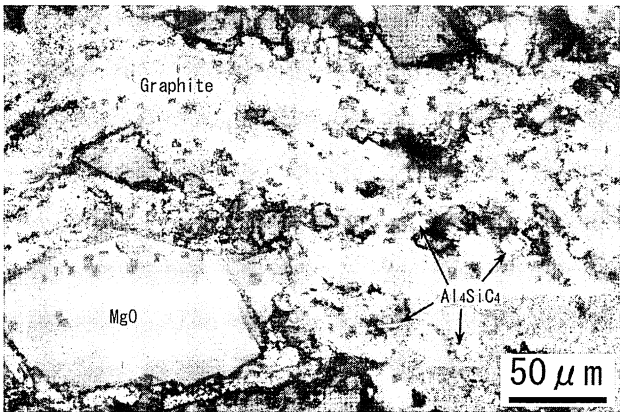


生成したAl(g)やMg(g)が拡散するときの経路は組織中の連続気孔であると思われ、またそれらが凝縮するCO分圧の高い箇所も同じ連続気孔の中であると考えられる。すなわち、Al(g)、Mg(g)は気孔中を拡散しながらあらゆる空隙で凝縮すると考えられ、組織中の微細な空隙がSpinelと炭素で充填されて行くことが推定される。その結果、図3に示したような気孔率の減少が起こったものと考えられる。同様の考え方により、(7)式によって生成したSiCからもSiO(g)蒸気の発生が考えられ、周辺組織への拡散と凝縮によって組織の緻密化をもたらしているものと思われる ((12)～(14)式)。

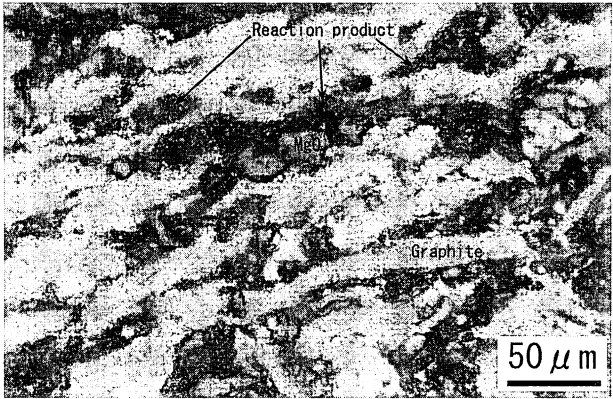


ここで図11に、れんが試料No.3 (Al₄SiC₄ 3 mass%)の焼成前後の組織写真を示す。焼成前の組織においてAl₄SiC₄は高輝度の微細な粒子として観察されるが、1500℃の還元焼成後では消失していて、反応生成物と思われる輝度の低い物質が多く見られる。この反応生成物は非常に微細な粒子群からなっていて、黒鉛粒子間あるいはMgOと黒鉛粒子との間に広範に存在している。その分布箇所を焼成前のAl₄SiC₄粒子の分散度合いと比較してみると明らかに増大している。このことから、Al₄SiC₄粒子が元々存在していた場所から、周辺組織へと広がって反応物が生成していることがわかり、先の考察で述べた反応機構と一致している。すなわち、フェノール樹脂の熱分解によって生成した気孔に、Al₄SiC₄、MgOから発生したAl(g)、SiO(g)、Mg(g)が拡散し、CO分圧の高い箇所です複合酸化物と炭素を生成して微細な粒子群として凝縮し、組織を緻密化していることが考えられる。

一方、金属Al粉末を3 mass%添加した試料No.2の組織写真を図12に示すが、還元焼成後には金属Alが元々存在していた箇所に比較的大きな孔が形成されている。



(a) before heating



(b) after heating at 1500℃ for 3 hours

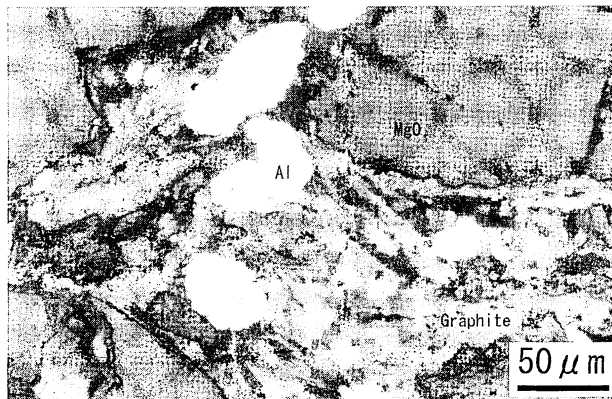
Fig.11 Microstructures of the MgO-C brick sample with Al₄SiC₄ (No. 3).

金属Alは温度の上昇に伴って660℃で融解した後に炭素と接する外周部でAl₄C₃が生成し、更に温度が上昇すると内部の液体AlがAl₄C₃の殻を破って揮散し、その跡には大きな空隙が形成されることが知られている¹⁰⁾。孔の形成は緻密な組織を得る観点からは好ましくなく、この点が金属Alの欠点の一つと考えられている。これと比べてAl₄SiC₄を添加したMgO-Cれんがは、図11に示したようにAl₄SiC₄粒子がもとあった場所に空隙を生じることもなく、反応生成物による気孔の充填作用も明確であることから、組織の緻密化効果がより大きいと言える。

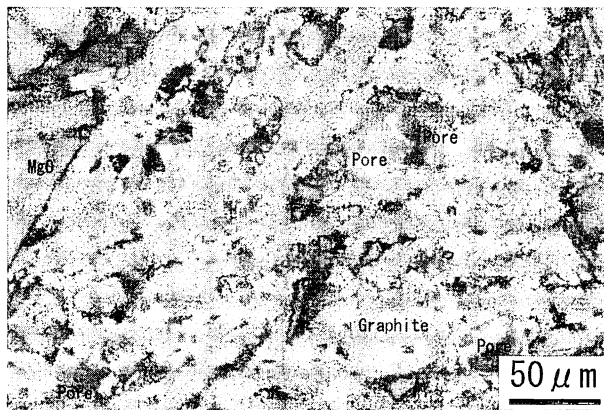
5 まとめ

炭素含有耐火物にAl₄SiC₄を添加した際の作用と挙動について、MgO-Cれんがを対象として検討を行い、以下の結果を得た。

- (1) Al₄SiC₄粉末を添加したMgO-Cれんがは、1000℃より高温側で重量と焼成後強度が徐々に増大し、気孔率が温度上昇とともに直線的に減少する。



(a) before heating



(b) after heating at 1500°C for 3 hours

Fig.12 Microstructures of the MgO-C brick sample with aluminum (No.2).

- (2) Al_4SiC_4 は金属Alと同等の酸化防止効果を有している。
- (3) 反応過程で水和しやすい Al_4C_3 や AlN が生成しないため、れんがは高い耐水性和を有する。
- (4) Al_4SiC_4 は組織中のCOガスと反応し、1000℃より高

温側でSpinel(MgAl_2O_4)、SiCを生成する。SiCは1200℃より高温でCOガスと反応してForsterite(Mg_2SiO_4)を生成する。これらの反応は重量と体積の増加を伴う反応であり、組織の緻密化をもたらす。

- (5) 反応は、 Al_4SiC_4 から生成する Al(g) や、SiCから生成する SiO(g) 、 MgO から生成する Mg(g) が、組織中に拡散凝縮して進行することが考えられる。凝縮相は微細な粒子群として気孔を充填し、組織を効果良く緻密化する。

文献

- 1) K. Inoue, S. Mori, A. Yamaguchi : J. Ceram. Soc. Japan, 111 [2] 126-132 (2003).
- 2) K. Inoue, S. Mori, A. Yamaguchi : J. Ceram. Soc. Japan, 111 [5] 348-351 (2003).
- 3) O. Yamamoto, Z. Nakagawa, T. Sasamoto : J. Ceram. Soc. Japan, 112, S1506-S1508 (2004).
- 4) Wills Roger, Goodrich Steve : Ceram. Eng. Sci. Proc, 26 [3] 181-188 (2005).
- 5) Wen G. w., Huang X. x.: J. Eur. Ceram. Soc., 26 [7] 1281-1286 (2006).
- 6) H. Yokokawa, M. Fujishige, S. Ujiie, M. Dokiya : Metall Trans B, 18 [2] 433-444 (1987).
- 7) 山口明良：耐火物, 35 [7] 365-370 (1983).
- 8) S. Zhang, A. Yamaguchi : J. Ceram. Soc. Japan, 103 [3] 235-239 (1995).
- 9) “すぐ使える熱力学”, 耐火物技術協会編 (1990) pp.24.
- 10) J. Yu and A. Yamaguchi : J. Ceram. Soc. Japan, 101 [4] 475-479 (1993).

Al₄SiC₄添加によるアルミナ-カーボン質耐火物の組織の緻密化効果

星山泰宏, 山口明良, 隠明寺準治

岡山セラミックス技術振興財団 〒705-0021 岡山県備前市西片上1406-18

Texture Densification Effects on Alumina-Carbon Refractory by Addition of Al₄SiC₄

Yasuhiro Hoshiyama, Akira Yamaguchi and Junji Ommyoji

Okayama Ceramics Research Foundation, 1406-18, Nishikatakami, Bizen, Okayama 705-0021, Japan

キーワード: Al₄SiC₄, Al₂O₃-C, 添加効果

1 はじめに

炭素含有耐火物は酸化防止剤として添加される金属や炭化物などの非酸化物によって特性が大きく変化するため、使用条件に適した添加物を選択することが重要である。近年、新しい非酸化物原料としてAl-Si-C系の複合炭化物について研究が行われている¹⁻¹³⁾。Al-Si-C系にはAl₄SiC₄, Al₄Si₂C₅, Al₄Si₄C₇, Al₄Si₃C₆, Al₈SiC₇といった化合物が存在するが、中でもAl₄SiC₄は広い温度域で安定であり、融点も2080℃と高く(図1¹¹⁾), 耐水和性にも優れる等¹⁾, 耐火物原料としても有望である。本報告では、アルミナ-カーボン(以下Al₂O₃-Cと表記)質耐火物にAl₄SiC₄を添加した場合の組織の緻密化効果について、SiCの添加効果と比較検討した結果を報告する。

2 実験方法

Al₄SiC₄の添加検討は、Al₂O₃-C質耐火物に多く使用されているSiCと比較しながら行った。Al₄SiC₄粉末は、金属Al粉末(-63μm), Si粉末(-45μm), カーボンブラック

(60nm)を理論組成に配合したものをボールミルで10h乾式混合し、得られた粉末をカーボンるつぼ中, Ar雰囲気下で1700℃, 3hの焼成を行って作製した。焼成後の粉末を再びボールミルで10h乾式粉碎して20μm以下の粉末状の供試原料とした。また、この粉末を放電プラズマ焼結法(SPS)を用いて焼結させて緻密体にした後に、粉碎, 粒調を行って0.3~0.8mmのAl₄SiC₄粒とし、これを粒状の供試原料とした。表1に作製したAl₂O₃-C質耐火物試料の構成内容を示す。炭化物無添加のものと、SiCあるいはAl₄SiC₄を添加したものを作製した。試料は、表1の配合物を混合, 混練の後, 127MPaで加圧成形し, 200℃, 6hの熱処理を行って作製した。

作製した耐火物試料の見掛け気孔率, 圧縮強さを測定し, 粉末X線回折法を用いて結晶相を調査した。還元焼成には大気雰囲気電気炉を用い, 試料を炭素粉末に埋設した状態で加熱した。また還元焼成後の気孔径分布を水銀圧入法によって測定した。

3 結果および考察

図2に、Al₂O₃-C質試料の、200℃熱処理後を基準とした還元焼成時の重量変化率を示す。800℃焼成による重量減少は、フェノール樹脂バインダーの熱分解によるものであ

Table 1 Composition of Al₂O₃-C samples

		(mass%)		
No.		1	2	3
Fused alumina	-1mm	85	75	75
Flake graphite	-150μm	15	15	15
SiC	0.8-0.3mm	-	5	-
	-45μm	-	5	-
Al ₄ SiC ₄	0.8-0.3mm	-	-	5
	-20μm	-	-	5
Phenol resin (Novolac)		ex.4	ex.4	ex.4
Hexamethylenetetramine		ex.0.4	ex.0.4	ex.0.4

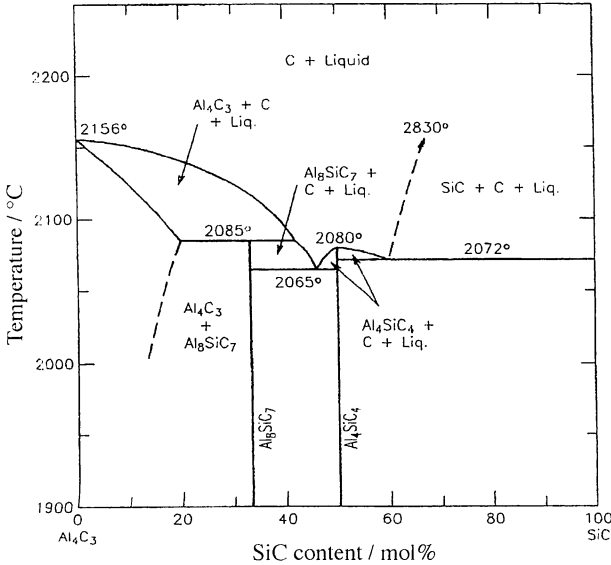
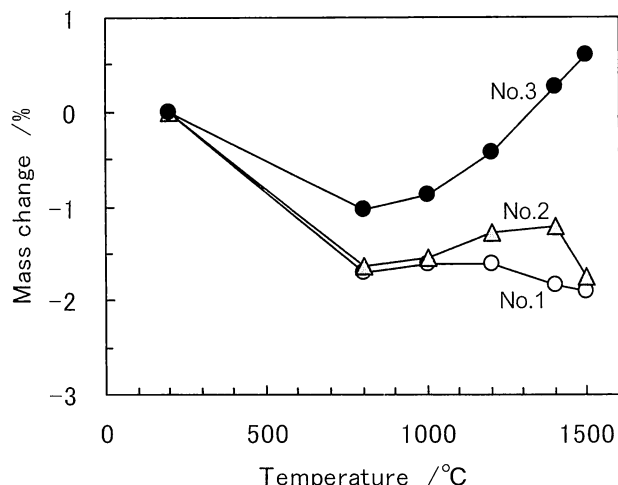


Fig. 1 Phase diagram for pseudobinary Al₄C₃-SiC system.

Fig. 2 Mass change of Al₂O₃-C samples at heating.

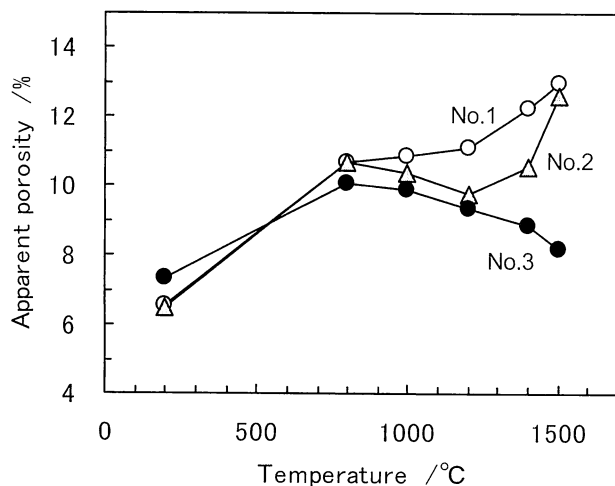
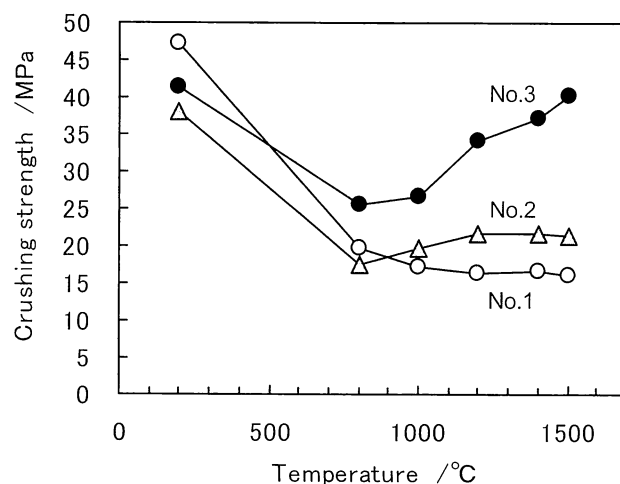
る。フェノール樹脂の熱分解は800℃でほぼ完了するため、それ以上の温度で生じる重量変化は耐火物試料内での反応を反映したものとなる。Al₄SiC₄を添加したNo.3は800℃で他のサンプルよりも重量減少が少なく、その後の温度の上昇と共に重量は顕著に増大している。一方、SiCを添加したNo.2は1200～1400℃で若干重量増加が見られるものの、1500℃では無添加のNo.1と同等の値を示している。これらから、SiCは1200～1400℃の狭い温度範囲でのみ反応が進行するのに対して、Al₄SiC₄の反応は1000℃以下から始まり1500℃まで継続しており、より大きな重量増加をもたらすことが分かる。

還元焼成後の見掛け気孔率を図3に示す。800℃における気孔率の増大は、フェノール樹脂の熱分解によるものである。800℃以上の気孔率の変化を見ると、無添加のNo.1は温度の上昇とともに増大しているが、Al₄SiC₄を添加したNo.3は直線的に減少している。一方、SiCを添加したNo.2

では800℃から1200℃にかけて減少しているが、1400℃で増大に転じ、1500℃では更に増大して無添加のNo.1と同等の気孔率を示している。これらの動きは図2に示した重量変化の傾向と良く一致しており、気孔率の低下は重量増加を伴う反応によってもたらされていると言える。すなわち、Al₄SiC₄は図2に示されるような重量増加を伴う反応によって、耐火物組織の緻密化をもたらし、その効果はSiCより高温域まで継続することが分かる。1500℃では、Al₄SiC₄を添加したNo.3は他のサンプルより5%も気孔率が低くなっており、大きな緻密化効果を有している。耐火物の気孔率が小さくなるほど耐食性、耐摩耗性、耐酸化性に優れることから、Al₄SiC₄の添加によってこれらの特性改善が期待される。

図4に還元焼成後の圧縮強さを示す。フェノール樹脂の熱分解によって800℃で強度が低下した後、より高温側では添加物の反応によってNo.2、No.3の強度が増大している。SiCを添加したNo.2は800℃から1200℃にかけて若干強度が増大し1400℃以上では横ばいか若干低下傾向を示している。一方、Al₄SiC₄を添加したNo.3は温度上昇とともに強度が著しく増大しており、1500℃では他のサンプルの2倍近い値を示している。これらの動きも、図2、図3に示した重量増加および気孔率変化の傾向とよく一致しており、強度増大が重量増加を伴う緻密化反応の進行に伴ってもたらされていることを示している。耐火物の強度が高くなるほど耐摩耗性が向上することから、Al₄SiC₄の添加によってこの特性改善に有効に作用することが期待される。

還元焼成後の平均気孔径を図5に示す。SiCを添加したNo.2は1200℃以上で若干平均気孔径が小さくなっているが、その変化は比較的小さい。一方、Al₄SiC₄を添加したNo.3は1200℃から1500℃にかけて顕著に減少しており、気

Fig. 3 Apparent porosity of Al₂O₃-C samples after heating.Fig. 4 Crushing strength of Al₂O₃-C samples after heating.

星山泰宏 他 Al₄SiC₄添加によるアルミナ-カーボン質耐火物の組織の緻密化効果

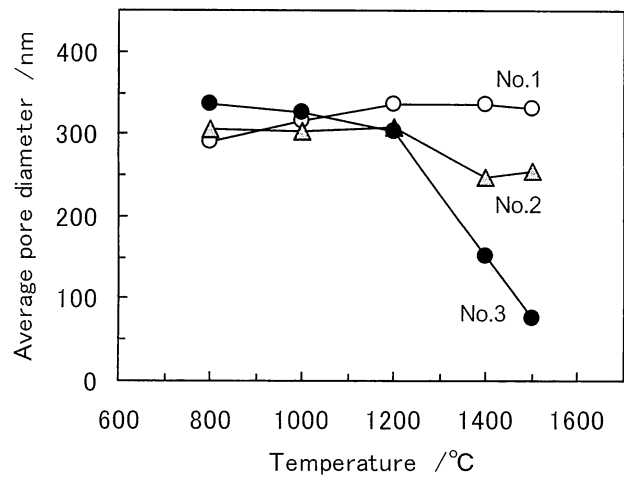


Fig. 5 Pore diameter of Al₂O₃-C samples after heating.

孔径の縮小効果が大きいことが分かる。耐火物の気孔径が小さくなるほど熔融金属の浸透抵抗性が向上し、耐酸化性にも優れると考えられることから、Al₄SiC₄の添加によってこれらの特性改善に有効に作用することが期待される。

図6に、還元焼成後のSiCとAl₄SiC₄に関する粉末X線回折のピーク強度を示す。Al₄SiC₄を添加したNo.3では、温度の上昇とともにAl₄SiC₄が減少して1200℃以上ではSiCのピークも認められ、温度が高くなるほどAl₄SiC₄の反応が進行していることが分かる。一方、SiCを添加したNo.2では、1400℃までは温度上昇とともにSiCが減少しているが、1500℃では逆に増大に転じており、1400℃付近を境にそれ以上の温度ではSiCの反応が進行しなくなっていることが分かる。

Al₂O₃-C質耐火物に添加したAl₄SiC₄は図2～図5に示したように、温度の上昇に従って重量増加を伴う反応が進行し、耐火物組織の緻密化と強度増大および気孔径の縮小といった効果をもたらした。一方、SiCを添加した場合にも同様の効果が認められたものの、その作用が発現する温度域は1200～1400℃の範囲であって、1500℃になると効果は認められなかった。以下、これらの現象について、熱力学

データから考察を加える。

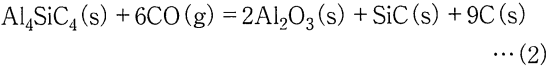
炭素含有耐火物中における炭化物の反応を考える場合、組織中の気孔に充満する気相が重要となる。実炉は一般的に大気に開放された条件で使用されるため、そこに使用される耐火物の表面も大気雰囲気中に開放されている。この場合には、1000℃を超える高温域では炭素含有耐火物の内部はCOガスとN₂ガスで満たされ、炭化物の反応はCOガスとの反応が主体となる。

このときの耐火物中におけるCO分圧は、大気中のO₂が次式によってCOに変化し、全圧が大気圧1.013×10⁵Paに維持され则认为ると、P_{co}=0.355×10⁵Paと求められる。

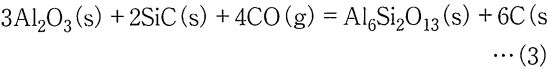


本研究で行った還元焼成も同様で、黒鉛粉末に埋設した耐火物試料の内部および外周部の環境は、炭素共存下でCO分圧が0.355×10⁵Paに近い条件とみなすことができる。

図6に示した結晶相の変化を見ると、Al₄SiC₄は温度上昇とともに減少してSiCを生成している。このときの反応は次式で表され、SiC以外にもAl₂O₃とCを生成していると考えられる。



またAl₄SiC₄が消滅してAl₂O₃とSiCになると、SiCとCOガスが反応してSiO₂とCを生成する反応が始まり、結果として次の反応が進む。



(2)、(3)式の反応はCOガスを取り込んで固相として固定するために、反応の進行によって重量は増加して気孔率が減少し、組織が緻密化され、強度も増大することが考えられる。ここで、(2)および(3)式の反応が右に進む温度条件を熱力学データ^{14, 15)}より求めると、図7が得られる。図の縦軸は、SI単位系における標準状態1×10⁵Pa (P⁰で表す)で除して基準化した無次元の分圧を示してある。図中の曲線は安定凝縮相の境界を表しており、P_{co}=0.355×

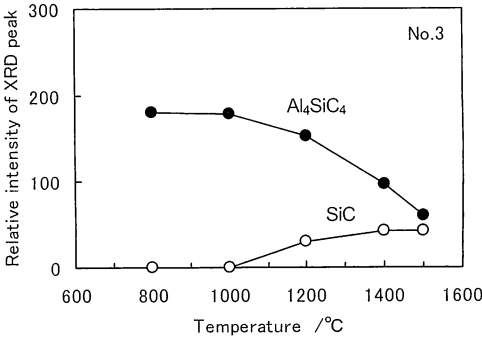
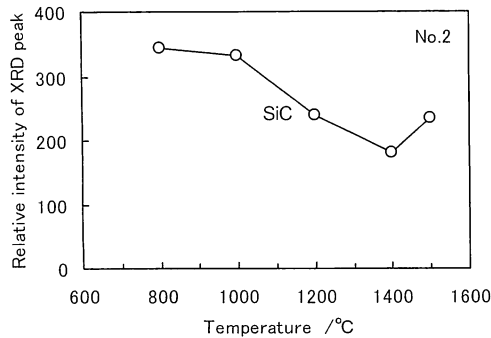


Fig. 6 Mineral phase change of Al₂O₃-C samples after heating.

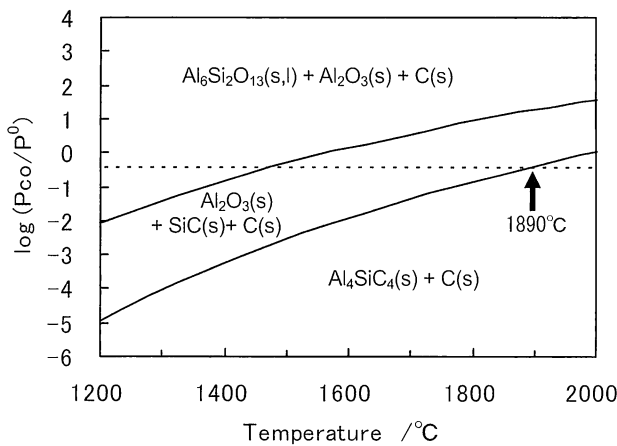
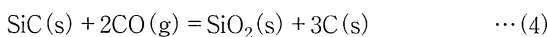


Fig. 7 Stability domains of condensed phases in Al-Si-O-C system.

10^5Pa ($\log(P_{\text{CO}}/P^0) = -0.450$) の条件下では、 1890°C 以下の温度域で $\text{Al}_4\text{SiC}_4 + \text{C}$ よりも $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiC} + \text{C}$ あるいは $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{C}$ の方が安定、すなわち (2) 式の反応が右に進行することが読み取れる。従って、今回実施した還元焼成の温度域はいずれも (2) 式の緻密化反応が右に進行する条件下にあり、先に示した結果とも一致している。また実炉における温度条件を考えた場合にも、例えば製鋼工程における使用温度域 $1300\sim 1800^\circ\text{C}$ のいずれにおいても、 Al_4SiC_4 の反応が進行してその緻密化効果を発揮することが考えられる。

一方、No.2のSiC量の変化を見ると、図6に示したように、 1400°C までは減少するものの 1500°C では増大に転じている。ここで先と同様に、次式で表されるSiCの反応について、反応が右に進む温度条件を熱力学データ¹⁴⁾より求めると、図8が得られる。



図より、 $P_{\text{CO}} = 0.355 \times 10^5\text{Pa}$ ($\log(P_{\text{CO}}/P^0) = -0.450$) の

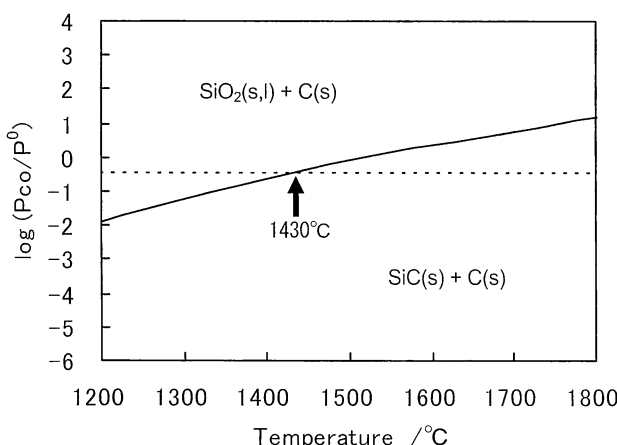


Fig. 8 Stability domains of condensed phases in Si-O-C system.

条件下では、 1430°C 以下でSiCよりも $\text{SiO}_2 + \text{C}$ の方が安定、すなわち (4) 式の反応が右に進行すると読み取れる。言い換えると、 1430°C より高温では $\text{SiO}_2 + \text{C}$ よりもSiCの方が安定となり、(4) 式の反応が左に進行することになる。この境界温度は、図6のNo.2に示したSiC量の変化傾向とよく一致しており、境界温度 1430°C 以下では (4) 式が右に進んでSiCが減少し、 1430°C 以上では逆に左に進行してSiC量が増大したと考えることができる。図2～図5に示した、高温域におけるSiCの効果の減少は、このような反応の進行方向の逆転によって生じたものと推定される。

このことは、実炉使用を考える上で重要であり、例えば製鋼工程における使用温度域 $1300\sim 1800^\circ\text{C}$ のうち 1430°C 以上で使用される場合には (4) 式が左に進む場合も考えられる。耐火物内部の低温域で (4) 式が右に進んで組織が緻密化していたとしても、損耗が進んでその組織が稼働面となり 1430°C 以上の高温にさらされた場合には、反応は左に進んで緻密化効果は失われ、耐火物組織は粗な状態に変化することが予想される。耐火物の損耗を考える際に重要となるのは稼働面近傍の組織であることを考えると、SiCのこの挙動は 1430°C 以上の高温で使用される耐火物にとって好ましいものとは言い難い。

これに対して、先にも述べたように、 Al_4SiC_4 は 1890°C まで組織の緻密化効果を有する。従って、 $1500\sim 1800^\circ\text{C}$ といった高温域で使用される耐火物においても、稼働面近傍までその緻密化効果を維持することができ、損耗速度の低減に寄与することが期待される。

4 まとめ

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 質耐火物に Al_4SiC_4 を添加した場合の組織の緻密化効果についてSiCの添加効果と比較して検討を行った結果、以下の知見を得た。

- (1) Al_4SiC_4 粉末を添加した $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 質耐火物は、温度の上昇とともに、耐火物内部でCOガスが Al_4SiC_4 と反応して固相として固定化され、重量が増加した。この反応の進行によって、組織の緻密化や強度増大、気孔径の縮小といった効果がもたらされた。
- (2) SiCを添加した場合にもSiCとCOガスとの反応による同様の効果が見られたものの、その作用が発現する温度域は $1200\sim 1400^\circ\text{C}$ の範囲であって、 1500°C になるとこれらの効果はほとんど認められなかった。
- (3) (1)、(2)の傾向は熱力学データから予測される安定凝縮相と温度との関係に良く一致しており、 Al_4SiC_4 は 1890°C まで緻密化効果を発揮するのに対して、SiCの緻密化効果は 1430°C 以下に限られ、これ以上の温度域では効果が消失するものと推定された。

以上より、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 質耐火物に Al_4SiC_4 を添加することに

星山泰宏 他 Al_4SiC_4 添加によるアルミナ-カーボン質耐火物の組織の緻密化効果

よって、1430℃以上の高温で使用する場合にも稼動面近傍まで組織が緻密化され、耐食性、耐摩耗性、耐酸化性、溶融金属の浸透抵抗性等が改善されることが期待される。

文献

- 1) S. Zhang, A. Yamaguchi : J. Ceram. Soc. Japan, 103 [1] 20-24 (1995).
- 2) S. Zhang, A. Yamaguchi : J. Ceram. Soc. Japan, 103 [3] 235-239 (1995).
- 3) S. Zhang, A. Yamaguchi: Proceedings of UNITECR '97, Vol.2 (1997) pp.861-869.
- 4) K. Inoue, S. Mori, A. Yamaguchi : J. Ceram. Soc. Japan, 111 [2] 126-132 (2003).
- 5) K. Inoue, S. Mori, A. Yamaguchi : J. Ceram. Soc. Japan, 111 [5] 348-351 (2003).
- 6) Wills Roger, Goodrich Steve : Ceram. Eng. Sci. Proc., 26 [3] 181-188 (2005).
- 7) 山口明良, 井上幸司: セラミックデータブック2006, 工業製品技術協会 (2006) pp.136-139.
- 8) 藤田基成, 隠明寺準治, 山口明良: 耐火物, 58 [3] 160 (2006).
- 9) G. w. Wen, X. x. Huang : J. Eur. Ceram. Soc., 26 [7] 1281-1286 (2006).
- 10) Y. Hoshiyama, J. Ommyoji, A. Yamaguchi : Proceedings of UNITECR '07 (2007) pp.278-281.
- 11) J. Zhao, W. Lin, A. Yamaguchi, J. Ommyoji, J. Sun : J. Ceram. Soc. Japan, 115 [11] 761-766 (2007).
- 12) 星山泰宏, 隠明寺準治, 山口明良: 耐火物, 60 [3] 130 (2008).
- 13) J. S. Lee, S. H. Lee, T. NISHIMURA, H. TANAKA : J. Ceram. Soc. Japan, 116 [6] 717-721 (2008).
- 14) M. W. Chase, NIST-JANAF Thermo-chemical Tables, Forth edition, National Institute of Standards and Technology (1998).
- 15) H. Yokokawa, M. Fujishige, S. Ujiie, M. Dokiya : Metallurgical Transactions B, 18B 433-444 (1987).

使用後流し込み材からのアルミナ骨材の回収

隠明寺準治, 山口明良

岡山セラミックス技術振興財団 〒705-0021岡山県備前市西片上1406-18

The Recovery of Al₂O₃ Clinker from the Used Castable Refractory

Junji Ommyoji, Akira Yamaguchi

Okayama Ceramics Research foundation, 1406-18, Nishikatakami, Bizen-shi, Okayama 705-0021, Japan

キーワード：使用後、流し込み材、アルミナ、スタンプミル、色彩選別

1 緒言

地球環境保全および省エネルギーの立場から耐火物においても、使用後品のリサイクルは重要なテーマである。使用済み耐火物から再使用可能な原料を回収し耐火物に戻すことにより、新たに原料を生産する場合に比べエネルギーの節約が可能になり、温室効果ガスの排出抑制も可能となる。もちろん省資源としても有効である。現在、定形耐火物は耐火物以外への利用も含めかなり活用されているが、不定形耐火物は地金やスラグの浸透が大きく、その部分の分離、除去が難しいためあまり活用されていない。活用されていても、増量材的に利用されており、その使用比率には制限がある^{1,2)}。今回使用後流し込み材から、原鉱に近いAl₂O₃骨材を回収することを検討したので報告する。

2 試料

サンプリングしたのは、334ch使用後の製鋼用取鍋の、敷湯当り部分、敷外周部分および側壁部分の流し込み材である。いずれもAl₂O₃-MgO質流し込み材である(表1)。サンプリング位置を図1に、使用履歴を図2に示す。

3 実験結果と考察

3・1 破碎粒の観察

ジョークラッシャーにて10mm以下に破碎した粒の表面の状態を観察し4種類に分類した。表2に4種類の粒物性、化学組成、および外観を示す。これから分かるように変質層はスラグ成分が浸透し緻密化している。またマトリックス部分は見かけ気孔率が25%近くありポーラスな組織をしている。これらが耐火物に再利用する上で障害となると考えられる。特に流し込み材に利用する場合添加水分が増加し施工体の物性低下要因となる。

また、マトリックス部分にはアルミナセメント、MgO原料が配合されている。これらの成分は、Al₂O₃原料として使用するには不純物となり、好ましくないと考えられる。これらのことからマトリックス部分の除去は回収原料の特性向上に効果的と考えられる。

尚、今回採取した側壁材料は残厚薄く、背面近くまでスラグ浸透していたため、検討対象から外した。敷きの材料を対象にAl₂O₃骨材回収を検討した。

Table 1 Properties of castable

		Bottom (center)	Bottom(out side)	Side Wall
Chemical composition / mass %	Al ₂ O ₃	90	93	89
	MgO	6	8	7
Al ₂ O ₃ grain		Fused Al ₂ O ₃	Sintered Al ₂ O ₃	Sintered Al ₂ O ₃

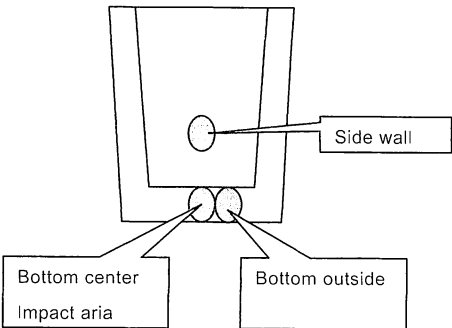


Fig. 1 Sampling position.

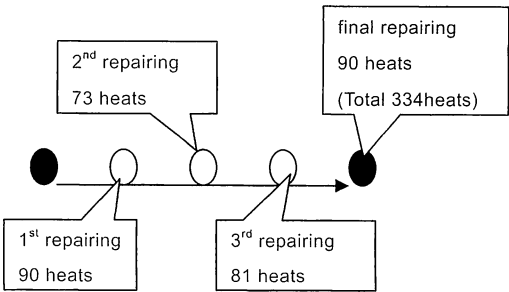



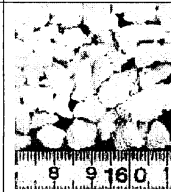


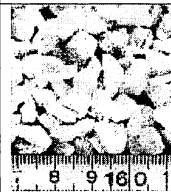


Fig. 2 Using condition.

Table 2 Properties of crushed grain (out side bottom)

		Reaction zone	Grain with matrix	Al ₂ O ₃ grain	Matrix with grain
Apparent porosity / %		3.9	12.6	8.1	24.7
Bulk density / g・cm ⁻³		3.44	2.62	3.54	2.84
Chemical Composition / mass%	SiO ₂	4.87	0.28	0.36	0.24
	Al ₂ O ₃	85.32	94.18	96.61	91.33
	Fe ₂ O ₃	0.91	0.13	0.06	0.37
	CaO	3.90	1.09	0.46	2.19
	MgO	3.86	3.97	2.32	5.51
Appearance					
Bottom out side (sintered Al ₂ O ₃)					
Bottom center (fused Al ₂ O ₃)					Almost same with "grain with matrix".

3・2 マトリックス部分の除去

3・2・1 鉄ポットによる処理

ジョークラッシャーにて10mm以下に粗砕し1mm以下をカットした試料を出発原料とし、原料試料などを粗砕する鉄ポットを使って、突き棒で衝撃を与えながらマトリックス部分の除去を試みた（杵突き法）。図3、4に湯当り

部、敷き外周部の試料を処理した結果を示す。両試料とも同じ傾向を示し、約60分の処理にて約20mass%の1mm以下の微粉が発生した。さらに処理時間を延長すると、骨材の破碎が予想されるため、製品流し込み材の粒度構成などから1mm以下の発生量20mass%を終点の目安とした。

発生した微粉の化学組成を表3に示す。表2の化学組成と比べMgOを8～10mass%と多く含んでおり、マトリックス部分が主体に粉碎されていることが分かる。またスタンプ処理により粒の角が取れ、丸味を帯びた粒形となっている（図5）。

3・2・2 スタンプミルによる処理

鉄ポットで杵突きすることにより、骨材周囲に付着しているマトリックス部分の除去が確認できたので、同様機能のスタンプミルにより増量、自動処理テストを行った。図6にスタンプミルの外観を示す。図7に試験結果を示す。鉄ポットでの試験と同様の結果が得られたが、20mass%の1mm以下が発生するのに要する時間は約30分と鉄ポットの約半分であった。また、一度に入れる量を増やすと時間が長く必要であり、適切な投入量がある。

3・2・3 高速回転アジテーターミキサーでの処理

杵突き方式と異なる方法として、高速回転アジテーターを持つミキサーにて同様の処理テストを行った。実験に用いたミキサーの設定条件を表4に示すが、骨材の破碎を避けるべくアジテーター回転速度は設定できる最低速度とした。

先の実験と同様に、時間毎に発生する1mm以下の量を調査した。図8にその結果を示す。高速回転ローターミキ

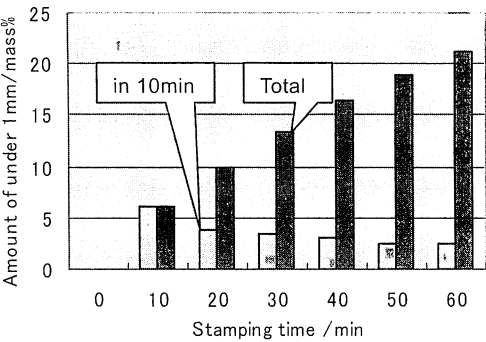


Fig. 3 Stamping by Iron pot (center).

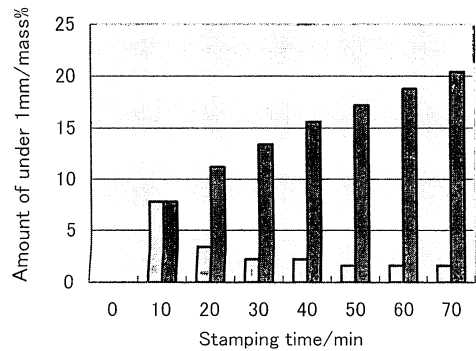


Fig. 4 Stamping by Iron pot (out side).

Table 3 Chemical composition of the powder consisting of grains less than 1 mm / mass%

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
Bottom out side	1.26	85.63	1.83	2.92	7.82
Bottom center	1.68	81.19	3.93	2.60	9.82

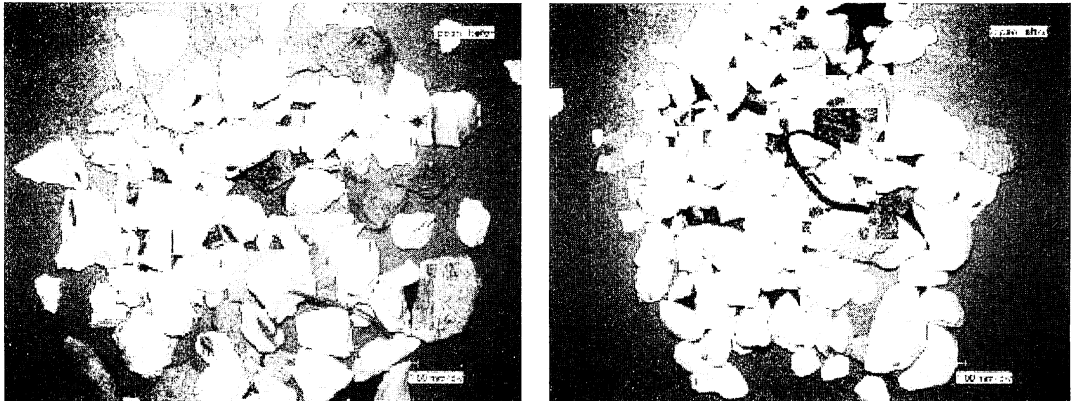


Fig. 5 Appearance of grain before (left) and after (right) stamping treatment.

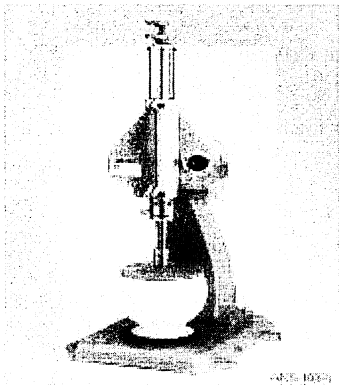


Fig. 6 Stamp mill.

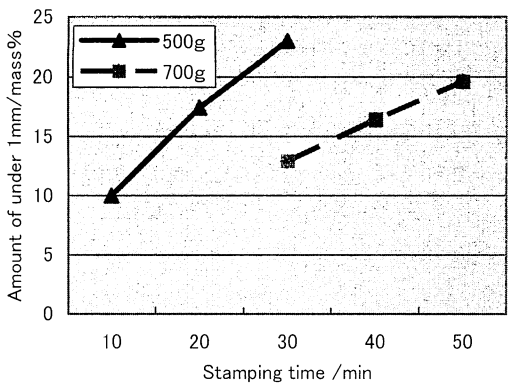


Fig. 7 Stamping result by stamp mill.

Table 4 Mixer condition

	Test 1	Test 2
Rotary direction of agitator	Cross to pan rotation	Counter to pan rotation
Rotary speed of agitator	480 rpm,	4.6m·s ⁻¹
Rotary speed of pan	33 rpm,	0.5m·s ⁻¹
Charge weight	2000g	
Operating time	5, 10 min	10, 15 min

サーでは10～15分で20mass%以上の微粉が発生した。骨材表面状態は、先のスタンプ処理と比較しややマトリックス部の付着が多いように感じられる。処理速度はスタンプ処理より速い。

3・3 反応層の除去

前記スタンプ処理後の物には、反応層着色粒とAl₂O₃白色粒、さらに剥離防止に添加されているスティールファイバーが混在している。この中からAl₂O₃白色粒とその他を分別するのに、色彩選別装置を検討した(図9)。色彩選別は穀物などの異物除去などに使われている選別方法でべ

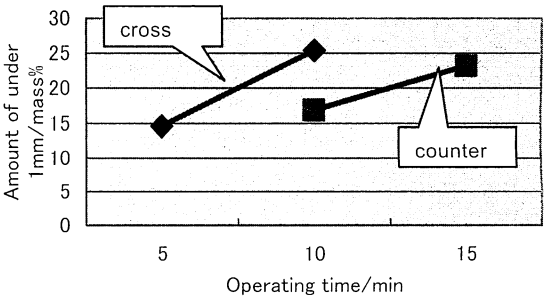


Fig. 8 High speed agitator mixer treatment.

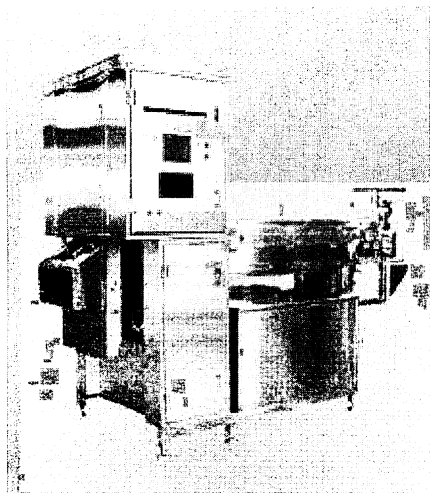


Fig. 9 Color sorter equipment.³⁾

ルトコンベアー上を流れてきた粒をCCDカメラで判別し着色粒をエアノズルで吹き飛ばす方法である。10－1 mmの粒度幅では、大きい粒の影に小さい粒が隠れるため選別精度は不十分であったが、10－4、4－1 mmに粒度幅を狭くすることで精度良く選別できることが分かった。

図10に色彩選別後の粒外観（敷き外周部）、表5に選別後アルミナ骨材の化学組成および粒物性を示す。

選別されたAl₂O₃粒は敷き外周部の焼結Al₂O₃粒の場合、Al₂O₃ 95mass%、MgO 3～4 mass%。敷き中央の電融Al₂O₃粒の場合Al₂O₃ 93mass%、MgO 4～5 mass%の組成であった。MgOがやや多いが、表面処理時間を延長す

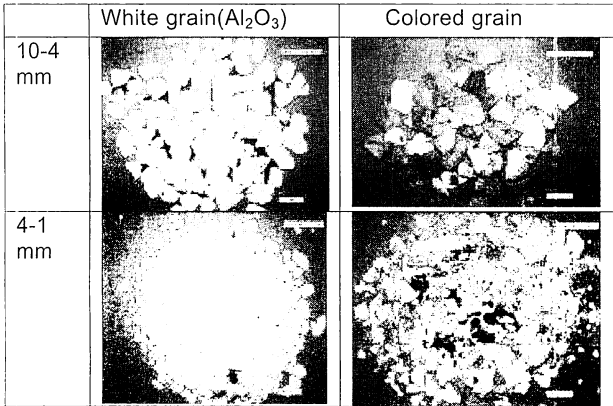


Fig.10 Grain appearance after color-sorting.

ることにより、マトリックス部分の除去がさらに進み、MgO値はもう少し低減出来ると考えられる。一方同時に骨材の磨耗も進行するため粒の歩留まり低下が予想される。電融品、焼結品の比較では、焼結Al₂O₃の方がマトリックス部の除去率が高い。これは粒表面状態が焼結Al₂O₃の方が滑らかである為と考えられる。X線回折で調査の結果残留MgOはスピネル化しておりフリーのMgOとしては殆ど存在しないことが確認できた。

4 回収Al₂O₃骨材の特徴

今回実験を行って回収されたAl₂O₃骨材の特徴として、以下のことが言える。

- ① マトリックス部分を取り除いているので、アルミナセメント成分やMgO成分が少ない。また気孔率も低くなっている。
- ② スラグ反応層を取り除いているので、CaO、SiO₂、Fe₂O₃などのスラグ成分が少ない。
- ③ 粒形状は、角が取れ丸味を帯びた形状になっている。

5 骨材回収プロセスおよび歩留まり

以上の実験結果を基に、使用後流し込み材からAl₂O₃骨材を回収するプロセスを図11に示す。

今回の実験結果では、図11の④1 mm篩分け工程にて約10mass%の1 mm以下が発生。⑤スタンプ処理工程にて約20mass%の1 mm以下が発生。⑦色彩選別工程にて着色粒が約30mass%発生することから、粗砕前の段階を100としてAl₂O₃骨材の回収歩留まりは約50%と考えられる。本実験での回収歩留；

(粗粉碎歩留90%) × (スタンプ処理歩留80%)
× (色彩選別歩留70%) = 50%

6 まとめ

地球環境保全、省資源、省エネルギーの立場から、使用後流し込み材中のAl₂O₃骨材を、出来るだけ原鉱に近い形で回収し、再度Al₂O₃原料として利用できないか検討した。今回は使用後材料を粗砕し、杵突き処理などの表面処理をすることにより、耐火物のマトリックス部分（微粉部分）を取り除くことを試みた。さらに色彩選別により、スラグなどが浸透し反応した部分と、白いAl₂O₃粒の分離を試み、かなりの精度で分離できることを確認した。

Table 5 Properties of the white grain that classified by coloration state

Sample	Grain size	Chemical composition / mass%					Physical properties	
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	A. P. /%	B. D. /g・cm ⁻³
Bottom (out side)	10-4mm	<0.01	95.29	0.45	0.51	3.12	8.5	3.46
	4-1mm	<0.01	94.16	0.32	0.93	4.32	-	-
Bottom (center)	10-4mm	0.39	93.43	0.32	0.99	4.11	14.0	3.25
	4-2mm	0.53	92.91	0.39	1.23	4.39	-	-
	2-1mm	0.84	92.50	0.32	1.54	4.64	-	-

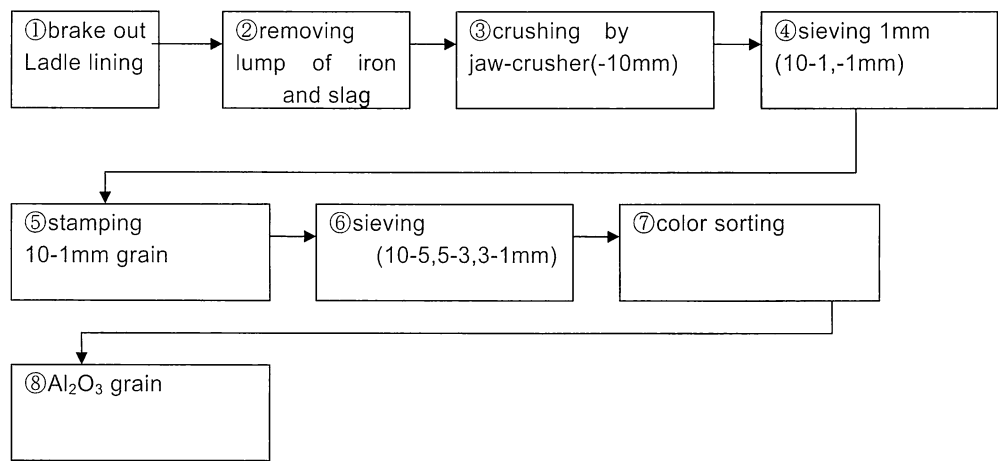


Fig. 11 Recovering proses of Al₂O₃ clinker.

回収できたAl₂O₃粒にはMgO成分が数mass%残っているが、Al₂O₃を93～95mass%含有し、角が取れ丸味を帯びた粒であり、耐火物用Al₂O₃原料として利用できる。

この方法は、処理コストの問題は残るが、省エネルギー、省資源に貢献できるひとつの方法である。

文献

1) 畠田文比古：耐火物, 55〔10〕474-475 (2003).
2) 佐々木久晴, 若江智暁, 難波 誠：耐火物, 56〔9〕453-458 (2004).
3) ㈱安西製作所H.P. (2007.11).

炭素中における Al_4SiC_4 の高温反応

星山泰宏, 山口明良, 隠明寺準治

岡山セラミックス技術振興財団 〒705-0021 岡山県備前市西片上1406-18

High-temperature Reaction of Al_4SiC_4 in the Carbon

Yasuhiro Hoshiyama, Akira Yamaguchi and Junji Ommyoji

Okayama Ceramics Research Foundation 1406-18, Nishikatakami, Bizen-shi, Okayama 705-0021, Japan

Abstract : The Al_4SiC_4 -C samples heated in carbon powder were studied, in order to clarify a high temperature reaction mechanism of Al_4SiC_4 added to carbon containing refractories. Al_4SiC_4 reacted with CO gas to form mainly $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and SiC above 1000°C. This reaction proceeded at lower temperature as the grain size of Al_4SiC_4 decreased. Al_4C_3 did not form at any grain size and heating temperature. A reaction layer of around 15 μm thickness was formed at the surface of Al_4SiC_4 grains at 1500°C for 5 hours. This indicated that the reaction occurred from the surface toward the inside of Al_4SiC_4 grain. The thickness of the reaction layer was constant at any Al_4SiC_4 grain size. As a result, the reaction was accelerated as the Al_4SiC_4 grain size decreased, because the small grain had a large surface area. The reaction layer was composed of SiC and carbon. It was estimated that aluminum vaporized from Al_4SiC_4 and dispersed to the surrounding texture, and then Al_2O_3 and carbon were condensed in the pore, and densification of the texture occurred.

Key Words : Carbon containing refractories, Al_4SiC_4 , Reaction mechanism, Reaction layer, Evaporation-condensation

要 旨 : 炭素含有耐火物中に添加された Al_4SiC_4 の高温下での反応機構を明らかにするために、 Al_4SiC_4 -C系混合試料を炭素粉末中で焼成して調査した。 Al_4SiC_4 は1000°C以上でCOガスと反応し、主に $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ とSiCを生成した。この反応は Al_4SiC_4 の粒径が小さくなるほど低温域から進行した。いずれの粒度、温度においても、 Al_4C_3 の生成は認められなかった。1500°C、3 hの焼成を行った場合、 Al_4SiC_4 粒の表面に厚さ15 μm の反応層が形成され、反応は表面から内部へと進行した。反応層の厚みは Al_4SiC_4 の粒径によらず一定であり、粒径が小さいほど反応が速く進むように見えるのは、表面積が大きいことによる。反応層は主にSiC+Cからなり、Al成分は周辺組織へと蒸発・拡散して、空隙内で Al_2O_3 +Cとして凝縮し、組織を緻密化すると推定された。

キーワード : 炭素含有耐火物, Al_4SiC_4 , 反応機構, 反応層, 蒸発凝縮

1 緒言

炭素含有耐火物は炭素の酸化防止や強度増大を目的として添加される金属や炭化物などの非酸化物によって特性が大きく変化するため、使用条件に応じて最適な非酸化物を選択することが重要である。近年、Al-Si-C系の複合炭化物に関する研究が行われており、非酸化物系の新規材料として注目されている¹⁻⁸⁾。Al-Si-C系には Al_4SiC_4 、 $\text{Al}_4\text{Si}_2\text{C}_5$ 、 $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{C}_7$ 、 $\text{Al}_4\text{Si}_3\text{C}_6$ 、 Al_8SiC_7 の組成を有する化合物が存在するが、その中でも Al_4SiC_4 は広い温度域で安定であり、融点が2080°Cと比較的高く⁹⁾、耐水和性に優れ、また酸化した場合の鋳物組成がムライトとコランダムになることから酸化被膜も耐熱性に優れるなど、耐火物原料として有望と考えられている¹⁰⁻¹²⁾。筆者らによるこれまでの研究から、

MgO-C質耐火物あるいは Al_2O_3 -C質耐火物に Al_4SiC_4 を添加すると、高温下で気孔率が大幅に低下し、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とがわかっている^{13, 14)}。本研究では、これら炭素含有耐火物中における Al_4SiC_4 の高温下での反応機構を明らかにする第1段階として、 Al_4SiC_4 と黒鉛とを組み合わせた Al_4SiC_4 -C質試料を作製し、加熱時の反応と組織変化について検討を行った。

2 実験方法

2・1 Al_4SiC_4 の調整

Al_4SiC_4 粉末は、金属Al粉末 (99%, -63 μm)、Si粉末

平成20年11月21日受付, 平成21年 7 月27日受理

(98%, -45 μm), カーボンブラック (60nm) を原料として理論組成に配合したものを高純度アルミナ質のボールミルで10h乾式混合し, 得られた粉末を黒鉛のつぼ中, Ar雰囲気下で1700℃, 3 hの焼成を行う方法で作製した。焼成後の粉末を再びボールミルで10h乾式粉碎して20 μm以下(平均約 8 μm)の微粉とし, 供試原料とした。また, この粉末を放電プラズマ焼結法 (SPS) を用いて焼結させ緻密体を得た後, 粉碎し, 標準篩を用いて粒度調整を行い 0.3~0.8mm (中粒) および45 μm~0.3mm (細粒) の Al₄SiC₄粒を得, これを粒状の供試原料とした。なお, 焼結して得た緻密体は結晶径が 3~15 μm程度の多結晶体であり, 粉末X線回折で確認した作製粉末および粒の結晶相はいずれも Al₄SiC₄の単相であった。

2・2 Al₄SiC₄-C系試料の作製

粒度の異なる Al₄SiC₄に炭素材料として鱗状黒鉛 (99%, -150 μm) を組み合わせて Al₄SiC₄-C質の試料とした。鱗状黒鉛は炭素含有耐火物の原料として多く用いられていることから, 本研究でも使用することとした。Al₄SiC₄-C質試料の配合内容を表 1 に示す。使用する Al₄SiC₄の粒度を0.3~0.8mmの中粒, 45 μm~0.3mmの細粒あるいは20 μm以下の微粉とした試料を, 各々No. 1, No. 2, No. 3 とした。Al₄SiC₄と鱗状黒鉛にバインダーとしてフェノール樹脂を加えて混練の後, 98MPaで成形し, 200℃・6 hの熱処理を行って供試試料とした。

2・3 焼成および測定

作製した Al₄SiC₄-C質試料を, 炭素含有耐火物の実炉使用時の雰囲気想定して黒鉛粉末中で焼成した。焼成は, 図 1 に示すように黒鉛粉末に埋設した状態でを行い, 昇温速度を10℃/min, 所定の温度で 3 h保持した後に放冷する条件で実施した。焼成後の試料は, その結晶相を粉末X線回折で調査し, また試料を切断, 研磨した後に, Al₄SiC₄粒子近傍の反応状況をSEMおよびEPMAを用いて調査した。

3 結果

図 2 に, Al₄SiC₄-C質試料を黒鉛粉末中で焼成した時の

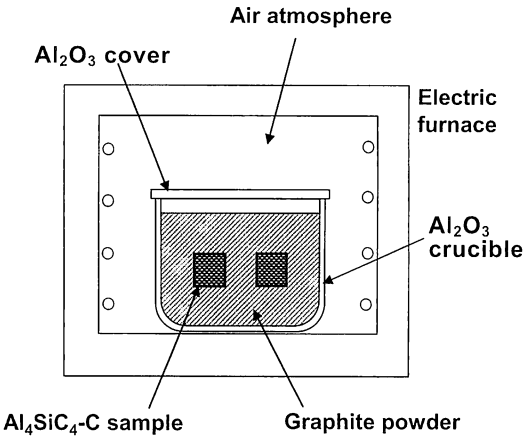


Fig. 1 Outline of heating test.

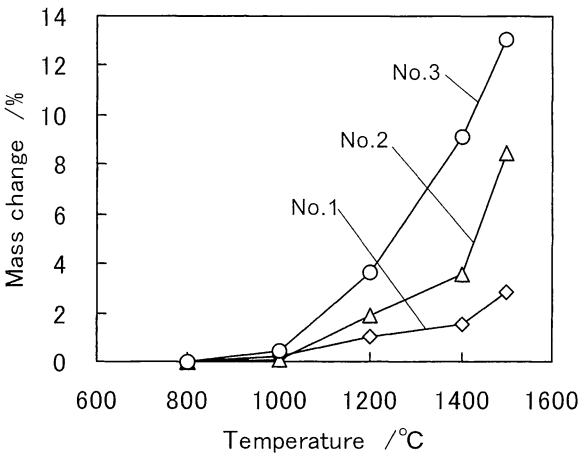


Fig. 2 Mass change of Al₄SiC₄-C samples while heating.

重量変化率を示す。バインダーとして使用したフェノール樹脂は温度の上昇とともに熱分解を起こして炭化し, 重量が減少するが, その熱分解反応は800℃でほぼ完了する¹⁵⁾ため, それ以上の温度で生じる重量変化は試料内での反応を反映したものとなる。よってここでは800℃焼成後を基準として表示している。図 2 より, いずれの試料も1000~1200℃以上で重量の増加が認められ, 重量増加を伴う反応が試料内部で進行していることがわかる。また, No. 1 (中粒) よりもNo. 2 (細粒) が, さらにNo. 2 (細粒) よりもNo. 3 (微粉) の方が大きな重量増加を示しており, Al₄SiC₄の粒径が小さいほど反応が早く進行している。

図 3 ~図 5 に, 各試料の結晶相変化を示す。Al₄SiC₄の反応状況に注目するために, 黒鉛のピークは省略して表示してある。0.3~0.8mmの中粒 Al₄SiC₄を使用したNo. 1 (図 3) は, 1400℃までほとんど変化が見られず, 1500℃でわずかにα-Al₂O₃とSiCの生成が認められる。

一方, 45 μm~0.3mmの細粒を用いたNo. 2 (図 4) では, 1200℃程度からα-Al₂O₃とSiCが生成し始め, 1400℃, 1500℃と温度が上昇するにしたがって Al₄SiC₄の減少とと

Table 1 Composition of Al₄SiC₄-C samples

		(mass%)		
No.		1	2	3
Flake graphite	-150 μm	70	70	70
Al ₄ SiC ₄	0.3-0.8mm	30	-	-
	45 μm-0.3mm	-	30	-
	-20μm	-	-	30
Phenol resin (Novolac)		ex.5	ex.5	ex.5
Hexamethylenetetramine		ex.0.5	ex.0.5	ex.0.5

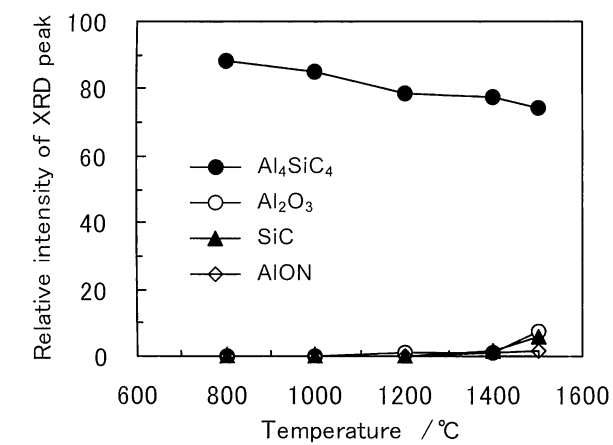


Fig. 3 Mineral phase change of No. 1 Al_4SiC_4 -C sample after heating.

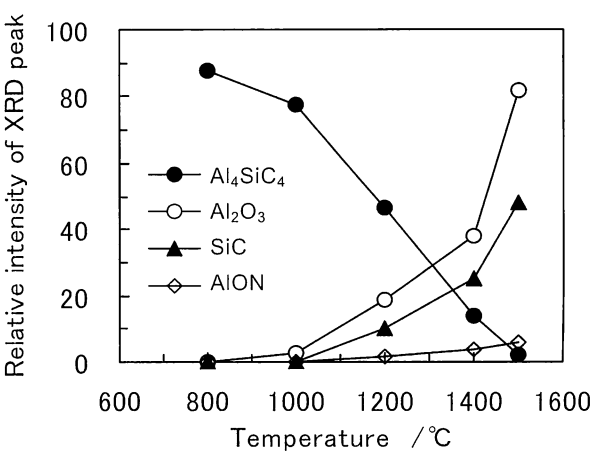


Fig. 5 Mineral phase change of No. 3 Al_4SiC_4 -C sample after heating.

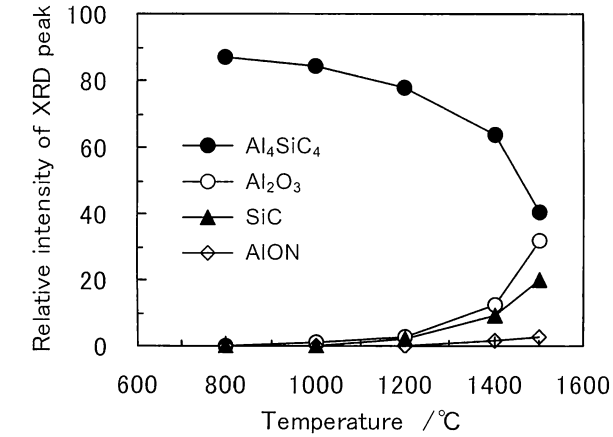


Fig. 4 Mineral phase change of No. 2 Al_4SiC_4 -C sample after heating.

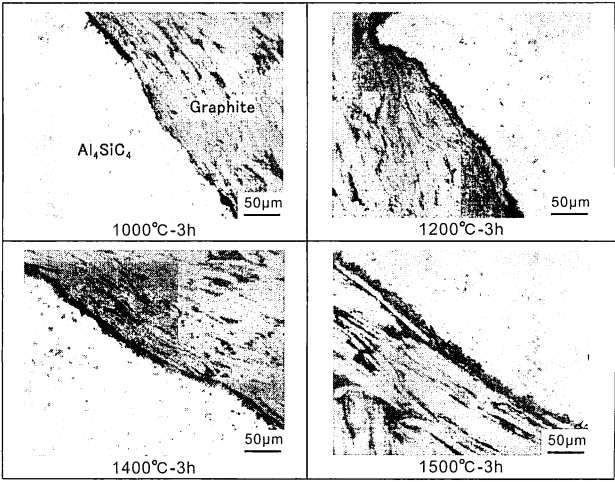


Fig. 6 Microstructure of No. 1 Al_4SiC_4 -C sample after heating.

もに $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 SiC が増大している。また、わずかながら AlON ($\text{Al}_9\text{O}_3\text{N}_7$) も生成している。

20 μm 以下の微粉の Al_4SiC_4 を使用したNo. 3 (図5)では、より低温の1000 $^{\circ}\text{C}$ から $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ と SiC が生成し始め、その量は温度上昇とともに顕著に増大している。それに伴って Al_4SiC_4 は急激に減少しており、1500 $^{\circ}\text{C}$ ではほぼ消失している。また、わずかに AlON ($\text{Al}_9\text{O}_3\text{N}_7$) の生成が認められる。

これらの結果から、炭素中の Al_4SiC_4 は還元焼成によって反応を起こし、主に $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ と SiC を生成することがわかる。またその反応の進行度合いは粒度によって異なり、粒径が小さいほど低温域から進行することが理解される。なお、いずれの粒度、温度においても、 Al_4C_3 の生成は認められない。

図6、図7に、No. 1 およびNo. 2 試料の還元焼成後の微構造(切断面の光学顕微鏡像)を示す。観察用の琢磨片は、還元焼成した Al_4SiC_4 -C質試料に真空中でエポキシ樹脂を含浸させ、硬化させた後に試料の断面を鏡面研磨して作製

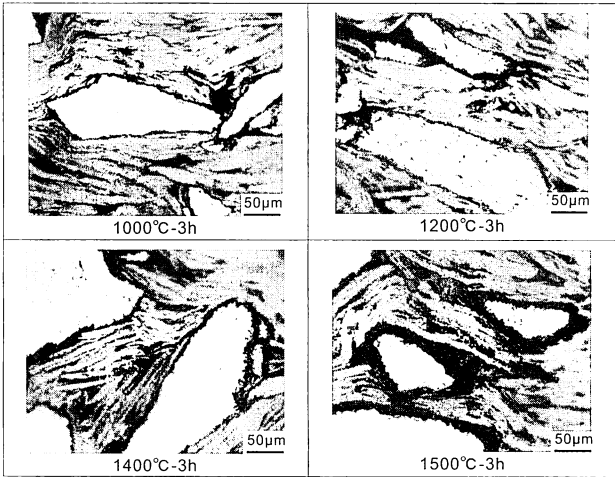


Fig. 7 Microstructure of No. 2 Al_4SiC_4 -C sample after heating.

した。図中において明るく見えるのが Al_4SiC_4 粒で、その周囲に細長い形状で灰色に観察されるのが鱗状黒鉛であ

る。No. 1, No. 2 とともに, 1000℃ および 1200℃ では Al_4SiC_4 粒に変化はほとんど見られず, 1400℃ において Al_4SiC_4 粒の表面に反応層らしき暗い層が若干見え始めている。1500℃ では粒表面の反応層は厚みを増しており, 明確に観察される。 Al_4SiC_4 粒の内部はいずれの温度でも変化しておらず緻密な組織を維持しており, 反応が粒の表面から内部に向かって進むことを示している。1500℃ における反応層の厚みは 10~20 μm 程度で場所によらずほぼ均一であり, No. 1 と No. 2 との間にも差は認められない。従って, 図 2~5 に示した粒径の違いによる反応量の差は, 単純に粒の表面積すなわち反応面積の差によると言える。以上の結果から, 炭素中における Al_4SiC_4 の反応は粒の表面から内部に向かって進み, 均一な厚みの反応層を形成しながら進行することが明らかとなった。

次に, 光学顕微鏡観察に用いた No. 2 試料の琢磨片の同一箇所について電子顕微鏡観察および元素分布の測定を行った。結果を図 8 に示す。SEM 像は観察面の凹凸を表す二次電子像を示している。 Al_4SiC_4 粒は暗く観察され, 平滑であることがわかる。一方, 粒表面の反応層は明るく見えており, 微細な凹凸が存在すること, すなわち微細な粒子から構成されていることが推測される。元素の分布を見ると, 反応層中では Al_4SiC_4 粒内に比較して Al が少なく, Si が濃縮している様子が認められる。C も Al_4SiC_4 粒内部より多く分布しているように見える。

図 9 に反応層近傍を拡大して観察した結果を示す。反応層は 1 μm 以下の微細な粒子からなっており, かなり緻密な様相を呈している。反応層と Al_4SiC_4 粒との境界面は平坦ではなく凹凸があり, 剥離などは見られず密着している。

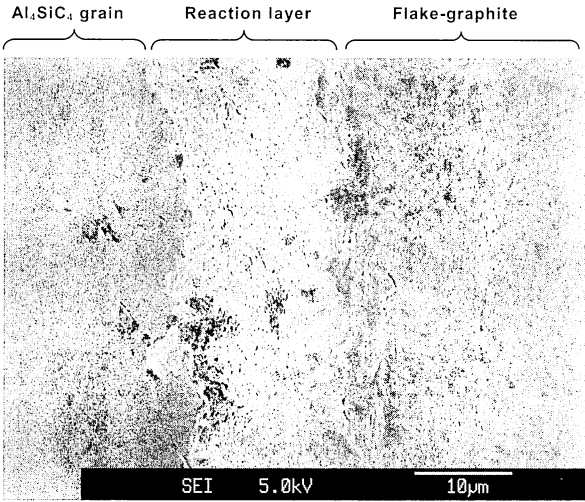


Fig. 9 SEM image of No. 2 Al_4SiC_4 -C sample after heating at 1500℃.

また反応層と鱗状黒鉛との間もよく密着しているように見える。この箇所における元素分布を図 10 に示す。反応層中における Al の減少と Si の増大が明確に認められる。また C の分布を見ると, Al_4SiC_4 粒内部よりも反応層中の方が多く分布していることがわかり, 図 8 と同様の傾向を示している。図 4 に示したように, 反応の進行とともに SiC が増大していることから, 反応層中に多く分布する Si と C は SiC として存在していると判断される。

Al の分布をよく見ると, 反応層と黒鉛層との界面に若干多く存在する箇所が見られる。同じ箇所には O も多く分布している。また, 反応層から少し離れた黒鉛粒子の間にも Al が多く存在する箇所があり, 同様に O が多く分布しているようにも見える。これらの分布状態をより明確に示す

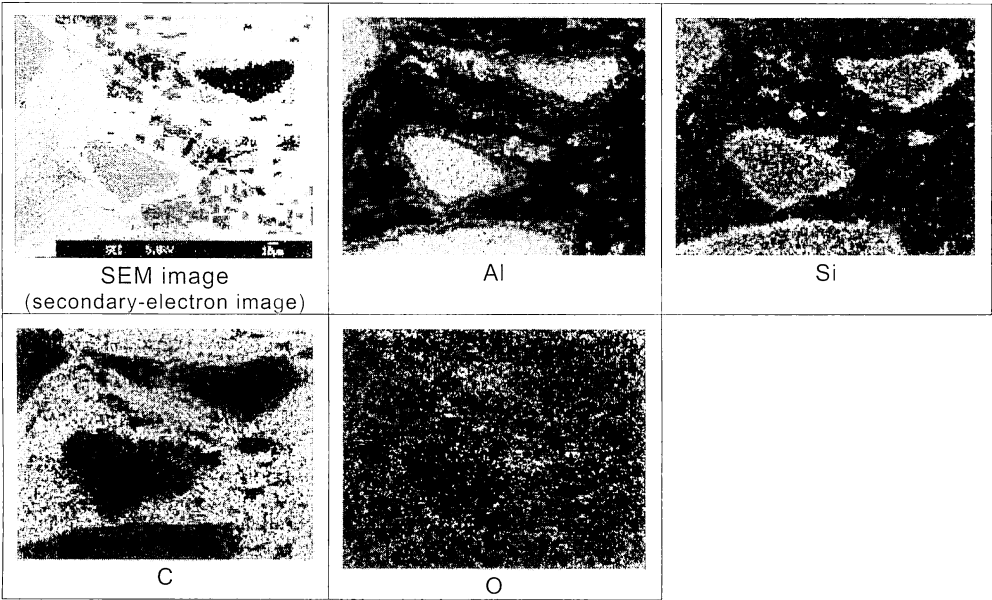


Fig. 8 EPMA images of No. 2 Al_4SiC_4 -C sample after heating at 1500℃.

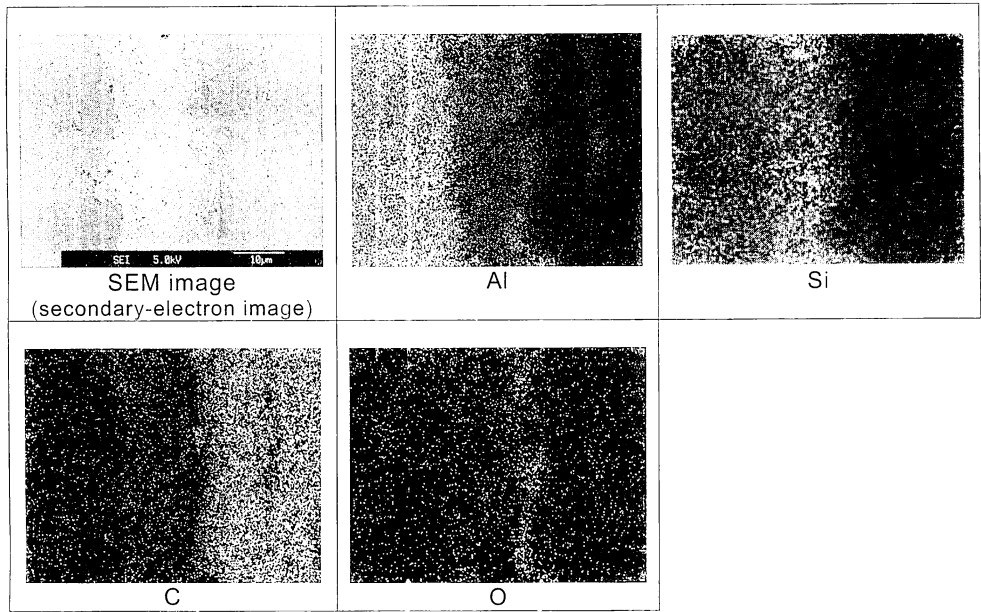


Fig.10 EPMA images of No. 2 Al_4SiC_4 -C sample after heating at 1500°C.

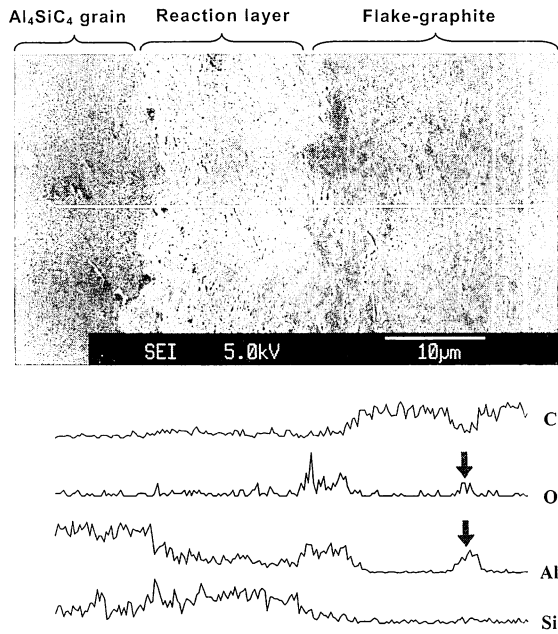


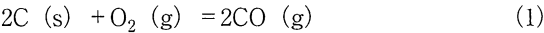
Fig.11 EPMA line analysis of No. 2 Al_4SiC_4 -C sample after heating at 1500°C.

Al_4SiC_4 表面にはSiと炭素が濃縮した反応層が形成され、Al成分が Al_4SiC_4 表面から周辺部へと移動することが明らかとなった。以下、反応層の形成とAlの移動の機構について考察を加える。

4 考察

炭素含有耐火物中における金属炭化物の反応を考える場合、組織中の気孔に充満している気相の種類が重要となる。実炉は一般的に大気に開放された条件で使用されるため、そこに使用される耐火物の表面も大気雰囲気大気に開放されている。この場合には、1000℃を超える高温域では炭素含有耐火物の内部はCOガスと N_2 ガスで満たされ、金属炭化物の反応はCOガスとの反応が主体となる^{16, 17)}。

このときの耐火物中におけるCO分圧は、大気中の O_2 が次式によってCOに変化し、全圧が大気圧 $1.013 \times 10^5 \text{Pa}$ に維持され则认为すると、大気の組成を $\text{N}_2 = 79\%$ 、 $\text{O}_2 = 21\%$ とみなして $P_{\text{CO}} = 1.013 \times (2 \times 0.21) / (0.79 + 2 \times 0.21) = 0.35 \times 10^5 \text{Pa}$ と求められる。



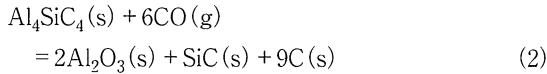
本研究で行った焼成も同様で、黒鉛粉末に埋設した試料の外周および内部の環境は、炭素共存下でCO分圧が $0.35 \times 10^5 \text{Pa}$ に近い条件とみなすことができる。なお、図3～5ではわずかにAlONの生成が認められ N_2 ガスとの反応も一部で起こっていると思われるが、その生成量が非常に少ないことから、単純化するために以下では N_2 ガスとの反応を省略して考察する。

図3～5に示した結晶相変化を見ると、 Al_4SiC_4 は温度上昇とともにその量が減少して Al_2O_3 とSiCを生成してい

ために、同一箇所について線分析による元素分布測定を行った。結果を図11に示す。反応層の表面にAlとOが共存している箇所が見られるとともに、黒鉛と黒鉛の間にもAlとOとが共存している箇所が明確に認められる(図中矢印)。このことは、反応の過程でAl成分が反応層表面へ移動、あるいは反応層から離れた黒鉛の間まで移動して、 Al_2O_3 を形成していることを示唆している。

以上の結果から、黒鉛粉末中で焼成することによって

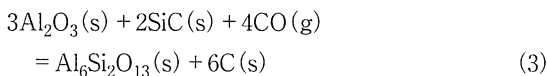
る。このときの反応は(2)式で表され、C(s)も生成していると考えられる。



この反応はCOガスを取り込んで固相(酸化物および炭素)として定着させるために、反応の進行によって重量が増加すると考えられ、図2に示した結果とも合致している。

一方、図8、図10、図11に示したように、 Al_4SiC_4 粒表面に形成された反応層中ではAlが減少してSiと炭素が濃縮しており、Al成分は Al_4SiC_4 粒表面から周辺部へと移動している。従って、(2)式の反応はこれらの元素の移動を伴いながら進行していると考えられる。

Al成分が Al_4SiC_4 粒から離れた箇所へと移動する現象は、蒸発-凝縮反応を考慮することで理解することができる。以下、熱力学データに基づいてAlの移動について考察を加える。まず、炭素共存下におけるAl-Si-C-O系の安定凝縮相と温度との関係を、JANAFの表と文献値¹⁸⁾から求めると、図12が得られる。図の縦軸は、標準状態0.1MPa (P^0 で表す)で除して基準化した無次元の分圧を示してある。CO分圧が0.35 (0.035MPa, 図中の点線)のときには、1470℃以下(a点より左)では $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ (Mullite) + Al_2O_3 + Cが安定、1470~1890℃の範囲(a点とb点の間)では Al_2O_3 + SiC + Cが安定となっており、本研究で実施した1500℃以下の焼成において Al_4SiC_4 はこれらの安定凝縮相へと変化していくことがわかる。このときの全反応式は(2)式および(3)式で表され、1470℃以下では(2)式の反応を経た後に(3)式の反応が進行し、1470~1890℃の範囲では(2)式の反応のみが進行することになる。



ここで、例えば図12に示した1400℃においては、 Al_4SiC_4 が存在する限り、すなわち(2)式の反応が進行して

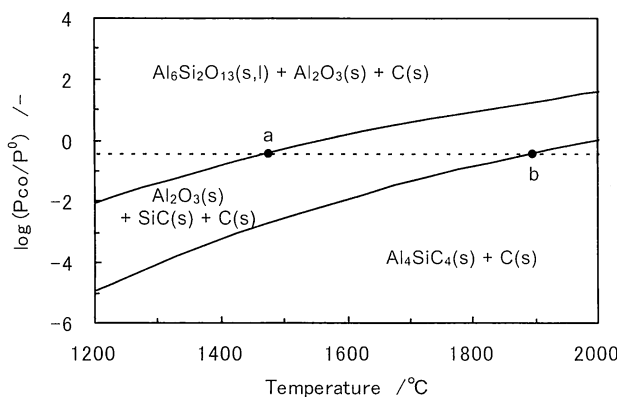


Fig.12 Stability domains of the condensed phases in the Al-Si-C-O system.

いる間は、 Al_4SiC_4 近傍のCO分圧は近似的に $10^{-3.3}$ に維持され、SiCが安定に共存する。その後 Al_4SiC_4 が消失すると、CO分圧は $10^{-0.9}$ へと上昇し、(3)式の反応が進行することになる。また同様に1500℃の場合、 Al_4SiC_4 が存在する限りその近傍のCO分圧は近似的に $10^{-2.6}$ に維持され、SiCが安定に共存する。その後 Al_4SiC_4 が消失すると、CO分圧は $10^{-0.45}(=0.35)$ へと上昇し、SiCが安定凝縮相として存在することになる。なお、図からわかるように Al_4C_3 は安定相として存在しないので、反応過程で Al_4C_3 は生成しないことが熱力学データからも理解され、図3~5の結果とも矛盾しない。

次に、1500℃で還元焼成したときのAl成分の移動について考察するため、蒸気種の平衡分圧を検討する。JANAFの表には100Kごとの熱力学データが記載されているので、ここでは1500℃に最も近い1800K (1527℃)の数値を用いて議論する。図13にJANAFの表と文献値¹⁸⁾から求めたAl-Si-C-O系における1800Kでの各気相種の平衡蒸気圧 P_i を示す。図中に示すように種々の気相種が存在するが、Alを含む蒸気種としては、 $\log(P_{\text{CO}}/P^0) < 0$ の領域ではAl(g)と $\text{Al}_2\text{O}(\text{g})$ の蒸気圧が高くなっており、これらに注目して反応を考察する。平衡蒸気圧はCO分圧によって変化するが、Al(g)と $\text{Al}_2\text{O}(\text{g})$ の分圧は最も高い領域で $10^{-3.7}$ にまで達しており、数時間程度の加熱時間でも十分に蒸発が進行するレベルにある。図中にはCO分圧による安定凝縮相の変化も示してあり、CO分圧が $10^{-2.4}$ のときに

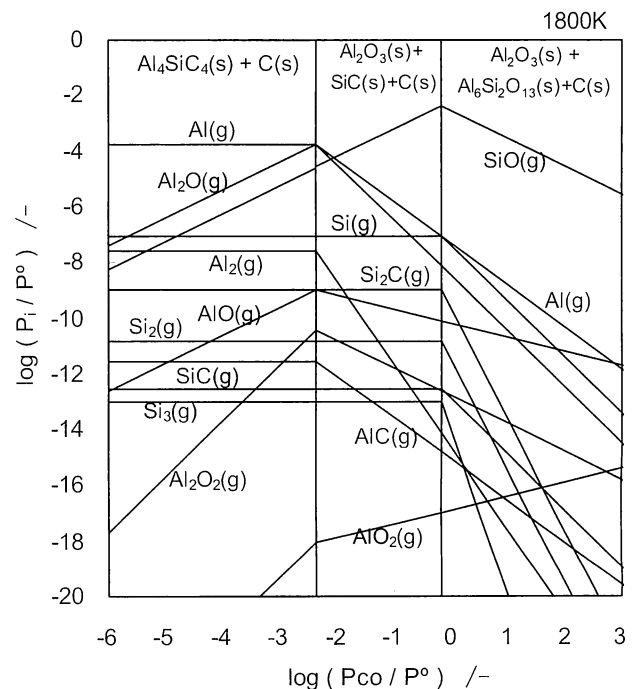
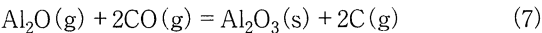
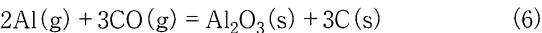
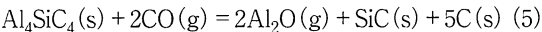
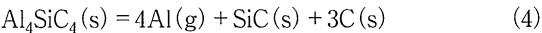


Fig.13 Equilibrium partial pressures of the gases in the Al-Si-C-O system.

$\text{Al}_4\text{SiC}_4(\text{s})$ と $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$, $\text{SiC}(\text{s})$ とが安定に共存することがわかる。従って、(2)式の反応が進行している間は、 Al_4SiC_4 近傍ではCO分圧が近似的に $10^{-2.4}$ に保持される。この条件下では $\text{Al}(\text{g})$ と $\text{Al}_2\text{O}(\text{g})$ の蒸気圧が $10^{-3.7}$ まで上昇し、 Al_4SiC_4 からAl成分の蒸発が進行することになる。このときの反応は、(4)式および(5)式で表され、Alが蒸発したあとにはSiCと炭素が残される。生成した $\text{Al}(\text{g})$, $\text{Al}_2\text{O}(\text{g})$ は周辺へと拡散するが、 Al_4SiC_4 から離れた周辺部はCO分圧が高い場所でもある。CO分圧が $10^{-2.4}$ より高い箇所まで $\text{Al}(\text{g})$, $\text{Al}_2\text{O}(\text{g})$ が移動すると、図13からわかるようにそれらの平衡蒸気圧は低下するので、(6)式および(7)式によって Al_2O_3 と炭素として凝縮することになる。この蒸発～凝縮反応は Al_4SiC_4 粒の近傍で継続的に起こると思われる、 Al_4SiC_4 粒は徐々にSiCと炭素とに置き換わって行くと推定される。なお、(4)式と(6)式、あるいは(5)式と(7)式を合わせた全反応式は、何れも(2)式となる。



以上の考察から、炭素中、 1500°C における Al_4SiC_4 表面近傍における反応は、図14のようにモデル化することができる。 Al_4SiC_4 表面ではCO分圧が 10^{-2} 以下に低く維持されるため、Alを含む気相種 $\text{Al}(\text{g})$, $\text{Al}_2\text{O}(\text{g})$ が発生する。発生したガスは周辺組織へと拡散して行すが、CO分圧の高い箇所まで移動すると、平衡蒸気圧が低下して $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ と $\text{C}(\text{s})$ として凝縮する。またAlが蒸発したあとの Al_4SiC_4 表面には、 $\text{SiC}(\text{s})$ と $\text{C}(\text{s})$ とからなる層が形成される。Al成分の蒸発凝縮反応が継続して進行することで、 Al_4SiC_4 表面の反応層は徐々に厚みを増し、周辺組織の空隙部はしだいに Al_2O_3 とCで充填されていくものと思われる。

Al_4SiC_4 を炭素含有耐火物に添加して加熱した場合には、Al成分の蒸発凝縮によって空隙が Al_2O_3 とCで充填されていくため、組織が緻密化して気孔率が低下する効果が得られ、強度が増大し、気孔径も減少する^{13, 14)}ものと考えら

れる。また先にも述べたように、 Al_4SiC_4 は、その反応過程において Al_4C_3 を生成しないので、消化による組織崩壊の懸念もない。これらのことから、 Al_4SiC_4 は、炭素含有耐火物中の空隙に Al_2O_3 とCを充填させることのできる組織強化剤として、有益な材料であると考えられる。

5 まとめ

炭素含有耐火物中における Al_4SiC_4 の高温下での反応機構を明らかにするために、粒度の異なる Al_4SiC_4 と黒鉛とを組み合わせた Al_4SiC_4 -C質試料を黒鉛粉末中で焼成して調査、解析した結果、以下の知見を得た。

(1) 黒鉛中の Al_4SiC_4 は 1000°C 以上で反応を起こし、主に α - Al_2O_3 とSiCを生成する。その反応の進行度合いは粒度によって異なり、粒径が小さくなるほど低温域から進行する。いずれの粒度、温度においても、 Al_4C_3 の生成は認められない。

(2) Al_4SiC_4 -C質試料を 1500°C で3 h焼成した場合、 Al_4SiC_4 粒の表面に厚さ $10\sim 20\ \mu\text{m}$ の反応層が形成される。粒内部は緻密な組織が維持され、反応は表面から内部へと進行する。

(3) Al_4SiC_4 粒の表面に形成される反応層の厚みは Al_4SiC_4 の粒径によらず一定である。従って、粒径が小さいほど反応が速く進むように見えるのは、反応面積が大きいことによる。

(4) 反応層は主にSiC+Cからなる。Al成分は $\text{Al}(\text{g})$ および $\text{Al}_2\text{O}(\text{g})$ として蒸発・拡散し、周辺組織の空隙内でCOガスと反応して Al_2O_3 +Cとして凝縮し、組織を緻密化する。

文献

- 1) A. Yamaguchi, S. Zhang : J. Ceram. Soc. Japan, 103 [1] 20-24 (1995).
- 2) K. Inoue, S. Mori, A. Yamaguchi : J. Ceram. Soc. Japan, 111 [2] 126-132 (2003).
- 3) K. Inoue, S. Mori, A. Yamaguchi : J. Ceram. Soc. Japan, 111 [5] 348-351 (2003).
- 4) Wills Roger, Goodrich Steve : Ceram. Eng. Sci. Proc., 26 [3] 181-188 (2005).
- 5) Wen G.w., Huang X.x. : J. Eur. Ceram. Soc., 26 [7] 1281-1286 (2006).
- 6) LEE Jin-seok, LEE Sea-hoon, NISHIMURA Toshiyuki, TANAKA Hidehiko : J. Ceram. Soc. Japan, 116 [6] 717-721 (2008).
- 7) 西村聡之, 李鎮西, 田中英彦, 廣崎尚登 : 耐火物, 61 [3] 138 (2009).
- 8) 大橋秀峰, 橋本 忍, 本多沢雄, 岩本雄二, 井上幸司 : 日本セラミックス協会2009年年会講演予稿集

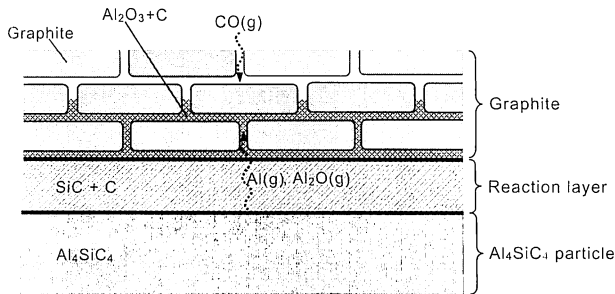


Fig.14 Reaction model of Al_4SiC_4 grain in the carbon.

- (2009) pp.25.
- 9) J. Zhao, W. Lin, A. Yamaguchi, J. Ommyoji, J. Sun : J. Ceram. Soc. Japan, 115 [11] 761-766 (2007).
 - 10) S. Zhang, A. Yamaguchi : J. Ceram. Soc. Japan, 103 [3] 235-239 (1995).
 - 11) S. Zhang, A. Yamaguchi : Proceedings of UNITECR'97, Vol.2 (1997) pp.861-869.
 - 12) 藤田基成, 隠明寺準治, 山口明良 : 耐火物, 58 [3] 160 (2006).
 - 13) 星山泰宏, 隠明寺準治, 山口明良 : 耐火物, 60 [10] 540-548 (2008).
 - 14) 星山泰宏, 隠明寺準治, 山口明良 : 耐火物, 60 [3] 130 (2008).
 - 15) 船引恭平, 中村昌之, 釣谷雅明 : 耐火物, 33 [2] 64-80 (1981).
 - 16) 山口明良 : 耐火物, 35 [7] 365-370 (1981).
 - 17) 山口明良 : 耐火物, 35 [11] 617-622 (1981).
 - 18) H. Yokokawa, M. Fujishige, S. Ujiie, M. Dokiya : Metallurgical Transactions B, 18B 433-444 (1987).

Reaction mechanism for the synthesis of Ti_3AlC_2 through an intermediate carbide of Ti_3AlC from elemental Ti, Al, and C powder mixture

Michiyuki YOSHIDA,[†] Yasuhiro HOSHIYAMA, Junji OMMYOJI and Akira YAMAGUCHI

Okayama Ceramics Research Foundation, 1406-18, Nishikatakami, Bizen-shi, Okayama, 705-0021

A layered ternary carbide Ti_3AlC_2 was synthesized by pressureless calcining process from the mixture of titanium, aluminum and graphite powders. Almost single-phase Ti_3AlC_2 was obtained after calcining at 1400°C for 4 h. The microstructural evolution during the formation of Ti_3AlC_2 was examined at the temperature from 900°C to 1400°C . Ti_3AlC_2 was formed through an intermediate carbide of Ti_3AlC , which was seldom reported in previous literatures. Based on the results of X-ray diffraction (XRD) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), a possible reaction mechanism was proposed to explain the formation of Ti_3AlC_2 .

©2010 The Ceramic Society of Japan. All rights reserved.

Key-words : Ti_3AlC_2 , Layered carbide, Microstructure, Reaction mechanism

[Received August 12, 2009; Accepted November 19, 2009]

1. Introduction

Titanium aluminum carbide (Ti_3AlC_2) is one of the three ternary compounds existing in Ti–Al–C system. Ti_3AlC_2 has attracted increasing attention owing to their unique combinative properties of both ceramics and metals.^{1)–6)} Like metals it is thermally and electrically conductive, easy to be machined with conventional tools and resistant to thermal shock. Like ceramics it is light weight, elastically stiff and thermal stability, and retains its strength to high temperature. Especially, Ti_3AlC_2 exhibits some room-temperature compressive plasticity.⁷⁾ Due to such unusual combination of properties, Ti_3AlC_2 are considered potentially attractive materials for various functional and structural applications. However, Ti_3AlC_2 is very difficult to synthesize because of its very narrow phase range in Ti–Al–C ternary phase diagram.^{8),9)}

Since Pietzka and Schuster⁸⁾ first reported the synthesis of Ti_3AlC_2 by sintering cold-compacted powder mixtures of Ti, TiAl, Al_4C_3 , and C at 1300°C in H_2 (g) for 20 h, various starting materials and processes have been attempted to synthesize Ti_3AlC_2 .^{3),7),10)–16)} Ti_3AlC_2 exists in complex ternary systems in which several quite stable binary and other ternary phases coexist. For example, the phases TiC, Al_3Ti , Al_2Ti , AlTi, AlTi_3 , Ti_3AlC , Ti_2AlC and Ti_3AlC_2 may all be found on the phase diagram.⁸⁾ Depending on the chosen raw materials and processes, some of these phases are formed as transient intermediates during the synthesis of Ti_3AlC_2 . Ge et al.¹²⁾ fabricated Ti_3AlC_2 by combustion synthesis from the elemental Ti, Al and C powder mixtures. The ternary carbide of Ti_3AlC_2 with the small amount of impurity phase of TiC was obtained in very short reaction time. In their study, the intermediate phases of TiC and Ti_2AlC were observed. Zou et al.¹⁴⁾ reported the fabrication of Ti_3AlC_2 with spark plasma sintering (SPS) from the mixture of Ti, Al and TiC. The fully dense and almost single-phase Ti_3AlC_2 was

obtained at 1300°C for 15 min. They found the intermediate phases of TiAl, Ti_3Al and Ti_2AlC during the spark plasma sintering. Han et al.¹⁵⁾ also fabricated fully dense and pure Ti_3AlC_2 by hot pressing from TiC_x ($x = 0.6$) and Al powder mixture at the temperature of 1250°C for 4 h. Only Ti_2AlC was observed as the intermediate compound during the synthesis of Ti_3AlC_2 . The maximum flexural strength (900 MPa) of their Ti_3AlC_2 was significantly higher than that reported in literature (300–450 MPa). Yang et al.¹⁶⁾ synthesized Ti_3AlC_2 by mechanical alloying (MA) and spark plasma sintering (SPS) from elemental powder mixture of Ti, Al and C. They successfully obtained dense and pure Ti_3AlC_2 at lower sintering temperature of 1050°C . In their process, the observed intermediate compound was only TiC. In these previous literatures, TiC and/or Ti_2AlC have been observed as intermediate carbides during the synthesis of Ti_3AlC_2 .

In the present study, the mixture of elemental Ti, Al and graphite was chosen as starting materials. An intermediate carbide of Ti_3AlC , which was seldom reported in previous literatures, was observed during the formation of Ti_3AlC_2 . Understanding the role of intermediate compounds during the synthesis of Ti_3AlC_2 is important for its microstructural design (grain size and morphology) and synthesis of high purity Ti_3AlC_2 . The objective of present study is to elucidate reaction mechanism of Ti_3AlC_2 through an intermediate carbide of Ti_3AlC by examining the microstructural evolution.

2. Experimental procedure

Ti ($< 40\ \mu\text{m}$ powder size, 99% purity, Mitsuwa Chemicals Co., Ltd.), Al ($< 40\ \mu\text{m}$ powder size, 99% purity, Mitsuwa Chemicals Co., Ltd.) and graphite powders ($< 5\ \mu\text{m}$ powder size, 99% purity, Kojundo Chemical Laboratory Co., Ltd.) were used as starting materials in this study. The starting materials, with stoichiometric molar ratio of $3\text{Ti}/\text{Al}/2\text{C}$, were mixed in ethanol by mechanical stirring for 1 h. After drying, cylindrical compacts: $\phi 15\ \text{mm} \times 5\ \text{mm}$ were prepared under the pressure of 20 MPa, followed by cold-isostatically pressing (CIP) at 100 MPa. Calcining was carried out in a graphite furnace under Ar-atmosphere (Model FVPH-P-5, Fujidenpa Kogyo Co., Ltd.). The heating

[†] Corresponding author: M. Yoshida; E-mail: myoshida@gifu-u.ac.jp
Present address: Department of Materials Science and Technology,
Faculty of Engineering Gifu University, 1-1 Yanagido, Gifu City,
501-1193

rate was controlled at $10^\circ\text{C}/\text{min}$, and calcining temperature was selected in the range of $900\text{--}1400^\circ\text{C}$ and held for $0\text{--}20$ h. Phase analysis of the pulverized sample was performed by XRD (Model RINT2200, Rigaku Co.) with $\text{Cu K}\alpha$ radiation at 40 kV and 40 mA. For microstructural observation, the synthesized bodies were incorporated into epoxy resin and mechanically polished ($1\text{ }\mu\text{m}$ diamond finish). The microstructure of the carbon coated samples was observed with scanning electron microscope (Model JSM6490, JEOL Ltd.), and energy-dispersive X-ray spectroscopy (Model Genesis2000, EDAX, USA).

3. Results and discussion

3.1 XRD results of the calcined samples

Figure 1 shows the XRD patterns of samples heated at $1200\text{--}1400^\circ\text{C}$ for 4 h. When the sample was heated at 1200°C for 4 h, the peaks of unreacted graphite, TiC , Ti_3AlC and Ti_2AlC were detected. With increasing temperature, the relative intensities of Ti_3AlC and graphite decreased. When the sample was heated at 1300°C , the peaks correspond to Ti_3AlC_2 appeared. When the sample was heated at 1400°C , two phases of Ti_3AlC_2 and TiC coexisted, and the peaks of Ti_2AlC , Ti_3AlC and graphite disappeared.

In order to understand the effect of soaking time on the fraction of the constituent phases at 1400°C , the sample was heated at various soaking times ($1, 4, 10$ and 20 h). The constituent phases in the sample heated at 1400°C were Ti_3AlC_2 , Ti_2AlC and TiC . The relative intensities of these phases changed depending on the soaking time. After removing background and stripping $K_{\alpha 2}$, the contents of the constituent phases of Ti_3AlC_2 , Ti_2AlC and TiC in the sample at 1400°C can be quantitatively estimated from the integrated XRD peak intensities according to the following equation:¹⁷⁾

$$W_a = \frac{I_a}{(I_a + 0.220I_b + 0.084I_c)} \quad (1)$$

$$W_b = \frac{I_b}{(4.545I_a + I_b + 0.382I_c)} \quad (2)$$

$$W_c = \frac{I_c}{(11.905I_a + 2.619I_b + I_c)} \quad (3)$$

Where, W_a , W_b and W_c are the mass fraction of Ti_3AlC_2 , Ti_2AlC and TiC , respectively; I_a , I_b and I_c are the integrated diffraction intensities of the $\text{Ti}_3\text{AlC}_2(002)$ peak, $\text{Ti}_2\text{AlC}(002)$ peak and

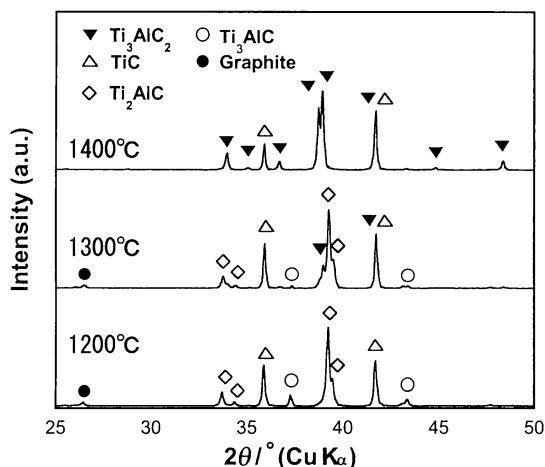


Fig. 1. XRD patterns of the Ti/Al/C powder mixture heated to $1200\text{--}1400^\circ\text{C}$ for 4 h.

$\text{TiC}(111)$ peak, respectively. **Figure 2** shows the contents of Ti_3AlC_2 , Ti_2AlC and TiC in the sample heated for different soaking time. The content of Ti_2AlC was 8.8% in the sample heated at 1400°C for 1 h, and decreased to nearly 0 with increasing the soaking time. The content of TiC was 7.0% in the sample heated at 1400°C for 1 h, and decreased to 3.9% with increasing the soaking time to 4 h. With further increasing the soaking time, the content of TiC was almost the same value as that at 4 h. The maximum value (96%) for the content of Ti_3AlC_2 was obtained

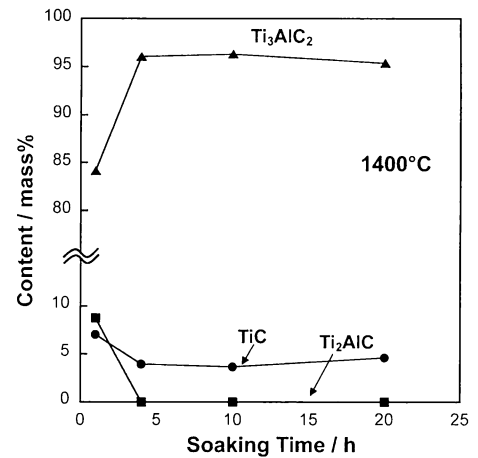


Fig. 2. Dependence of Ti_3AlC_2 , Ti_2AlC and TiC contents on soaking time.

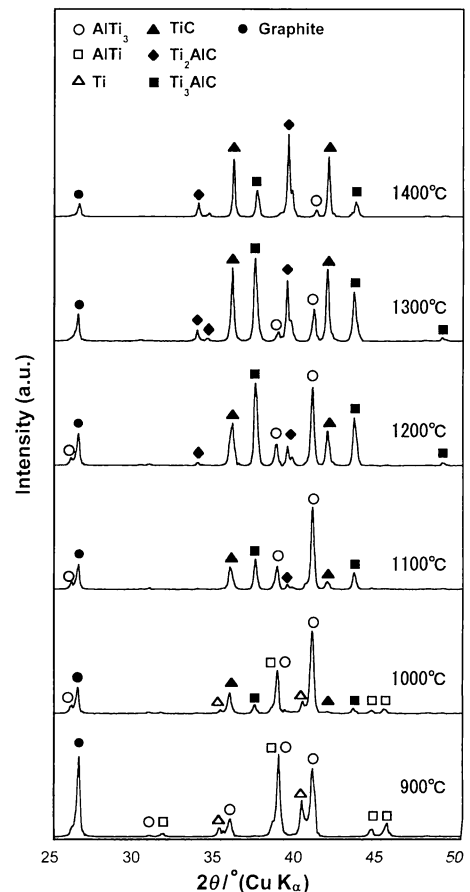


Fig. 3. XRD patterns of the Ti/Al/C powder mixture heated to $900\text{--}1400^\circ\text{C}$ for 0 min.

after heating at 1400°C for 4 h. With further increasing the soaking time, the content of Ti_3AlC_2 slightly decreased. Even after calcining for 20 h, single phase of Ti_3AlC_2 was not obtained. This was attributed to the vaporization of Al during the heating.

3.2 Microstructural evolution during the formation of Ti_3AlC_2

Figure 3 shows a series of results of XRD patterns for samples heated to, and then cooled down (furnace cooling) from different temperatures. When the sample was heated to 900°C, peaks correspond to intermetallic compounds of AlTi_3 and AlTi were detected. With increasing temperature to 1000°C, the relative intensity of AlTi_3 increased, while the relative intensities of AlTi and graphite decreased. The peaks of Ti_3AlC and TiC appeared in the sample heated at 1000°C. With further increasing the temperature to 1100°C, the relative intensities of Ti_3AlC and TiC increased, and the peaks of AlTi disappeared. The main peak of Ti_2AlC at about $2\theta = 40^\circ$ appeared at the temperature of 1100°C. With further increasing temperature to 1300°C, the relative intensities of Ti_2AlC , Ti_3AlC and TiC increased, while the relative intensity of AlTi_3 decreased. When the temperature was increased to 1400°C, the relative intensities of Ti_3AlC and graphite decreased remarkably. Ti_3AlC_2 was not observed in the sample even after the calcining at 1400°C for 0 min. The number of constituent phases in the immediately cooled samples (Fig. 3) was more than that observed in the sample heated at 1200–1400°C for 4 h (Fig. 1) This indicates that the immediately cooled samples did not reach equilibrium state at calcining temperatures.

Figure 4 shows back-scatter electron image (BEI) of the samples heated to, and then cooled down from 900, 1200, 1300 and 1400°C, respectively. EDS dot maps for elemental Ti and Al taken at the same location as BEI are also shown in Fig. 4. The microstructure of sample heated to 900°C consisted of grains with diameter of about 50 μm . The dark phase in BEI was unreacted graphite and incorporated epoxy resin. A distribution of graphite in the microstructure was not clear from the result of EDS dot map for elemental C, because elemental C was also

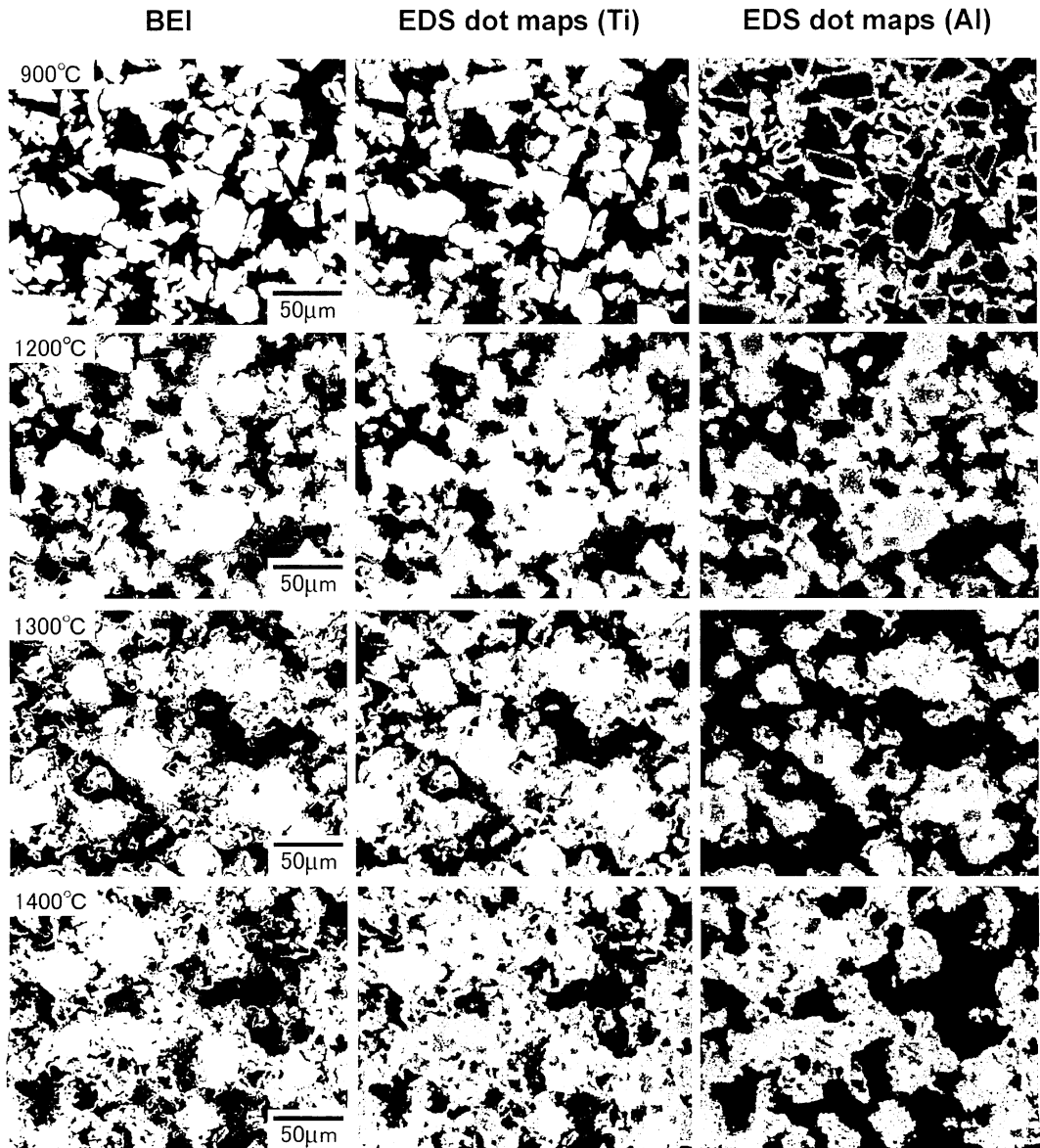


Fig. 4. Back-scatter electron images (BEI) of Ti/Al/C powder mixture heated to 900–1400°C for 0 min; EDS dot maps for elemental Ti and Al taken at the same location as BEI.

detected from the incorporated epoxy resin. In BEI of the sample heated to 1200°C , fine grains were observed around coarse grains ($d \approx 50 \mu\text{m}$). As the temperature was increased to 1300°C , larger grains were enwrapped or linked by fine grains. The structure of the product was loose and not dense, even after the calcining at the temperature of 1400°C . EDS dot maps of the sample heated at 900°C showed that the grains with $d \approx 50 \mu\text{m}$ consisted of the inner core of titanium and the outer layer comprised of Al-rich intermetallic compound. According to the XRD profile of the sample heated at 900°C (Fig. 3), the dominant phases were AlTi and AlTi_3 . It is assumed that large amount of Al diffused rapidly and accumulated on the surface of Ti grain, forming Al-rich intermetallic compound (AlTi or AlTi_3). When the sample was heated at 1200°C , most of the aluminum was detected at the same points as where titanium was detected in the intermetallic grains. This indicated that the diffusion of Al from the outer layer to the inner core occurred and the composition of these grains became single phase AlTi_3 . In the sample heated at 1300°C , Ti was also observed around the intermetallic grains, while Al localized in the intermetallic grains. When the temperature was increased to 1400°C , Al was also observed around the intermetallic grains.

Figure 5 shows higher magnification photograph of the intermetallic grain in the sample heated at 1300°C . EDS dot maps for Ti and Al are also shown in Fig. 5. It was found that grains with the diameter of about $5 \mu\text{m}$ were formed on the surface of the intermetallic grain. Finer grains with the diameter of about $1 \mu\text{m}$, which linked together, were observed around the intermetallic grain. Considering the results of EDS dot maps, the grain marked with A, which formed on the surface of the intermetallic grain, was correspond to Ti_3AlC or Ti_2AlC , and the fine grain marked with B was TiC . At the temperature of 1300°C , the intermetallic grain was covered with ternary carbide grains (Ti_3AlC or Ti_2AlC), and fine grains of TiC were formed outside ternary carbide grains. According to the XRD results at 1200 – 1300°C , the relative intensities of Ti_3AlC and graphite decreased with

increasing the duration time from 0 min (Fig. 3) to 4 h (Fig. 1), while the relative intensities of Ti_2AlC and TiC increased with increasing the duration. These results indicated that Ti_3AlC was the intermediate compound during the formation of Ti_2AlC and TiC in the reaction between the intermetallic compound and graphite.

In this study, Ti_3AlC_2 was not formed through the direct reaction between the intermetallic compound and graphite. Pietzka and Schuster⁸⁾ reported that the stable carbides for the stoichiometric molar ratio of $\text{Ti}:\text{Al}:\text{C} = 3:1:2$ were Ti_2AlC and TiC in the isothermal cross-section (1000°C) of the $\text{Ti}-\text{Al}-\text{C}$ ternary phase diagram. It is assumed that Ti_2AlC and TiC are intermediate compounds during the formation of Ti_3AlC_2 . Barsoum¹⁸⁾ has revealed the strong relationship among the unit cells of Ti_3AlC_2 , Ti_2AlC and TiC . In Ti_3AlC_2 , aluminum close-packed planes separate two layers of edge-shared Ti_6C octahedral, while in Ti_2AlC they separate one layer of edge-shared Ti_6C octahedra. If none of these aluminum planes exist, the edge-shared Ti_6C octahedral link together directly to form TiC . Due to this strong relationship among the unit cells of Ti_3AlC_2 , Ti_2AlC and TiC , Kisi et al.¹⁹⁾ suggested that direct conversion of Ti_2AlC and TiC to Ti_3AlC_2 could occur without formation of intermediate phases. According to our XRD results at 1400°C , the relative intensity of Ti_2AlC and TiC decreased with increasing the duration time from 0 min (Fig. 3) to 4 h (Fig. 1), while the relative intensity of Ti_3AlC_2 increased with increasing the duration. These results indicated that Ti_3AlC_2 was formed through the reaction between Ti_2AlC and TiC at the temperature of 1400°C .

3.3 Reaction mechanism in the formation of Ti_3AlC_2

Figure 6 shows a possible reaction mechanism during the formation of Ti_3AlC_2 . Above the melting point of aluminum (660°C), a large amount of Al diffuse rapidly and accumulate on the surface of Ti grain, forming Al-rich intermetallic compound (at 900°C). The diffusion of Al from the outer layer of Al-rich intermetallic compound to the inner core of Ti occurs and the composition of intermetallic grains becomes single phase AlTi_3 , which is the same $\text{Ti}:\text{Al}$ ratio of the starting mixture (1100°C). Eustathopoulos et al.²⁰⁾ reported that the contact angle between liquid aluminum and graphite was $> 100^\circ$ when the temperature was $< 950^\circ\text{C}$, but decreased rapidly to 60° and smaller as the temperature was increased to $> 1050^\circ\text{C}$. The EDS dot maps at 900°C shown in Fig. 4 also indicate that liquid aluminum wets the titanium better than graphite. At this stage, titanium-aluminum compounds were formed at the interface between the aluminum melt and the titanium particles. The layer of the TiAl_x compounds will grow until their decomposition temperatures are attained (1387°C and 1460°C for TiAl_3 and TiAl , respectively).⁸⁾ As the temperature is increased to 1300°C , two reactions occur in a limited region at the surface of AlTi_3 grains. The product of one reaction is Ti_3AlC ($\text{AlTi}_3 + \text{C} \rightarrow \text{Ti}_3\text{AlC}$), while the products of the other reaction are TiC and Ti_2AlC ($\text{Ti}_3\text{AlC} + \text{C} \rightarrow \text{TiC} + \text{Ti}_2\text{AlC}$). As the temperature is increased to 1400°C , Ti_2AlC reacts with TiC to form Ti_3AlC_2 ($\text{Ti}_2\text{AlC} + \text{TiC} \rightarrow \text{Ti}_3\text{AlC}_2$).

Ge et al.¹²⁾ fabricated Ti_3AlC_2 by combustion synthesis from the elemental Ti, Al and C (carbon black) powder mixtures, and studied the reaction mechanism of Ti_3AlC_2 . In their study, the reactions during the synthesis for Ti_3AlC_2 were expressed as follows:

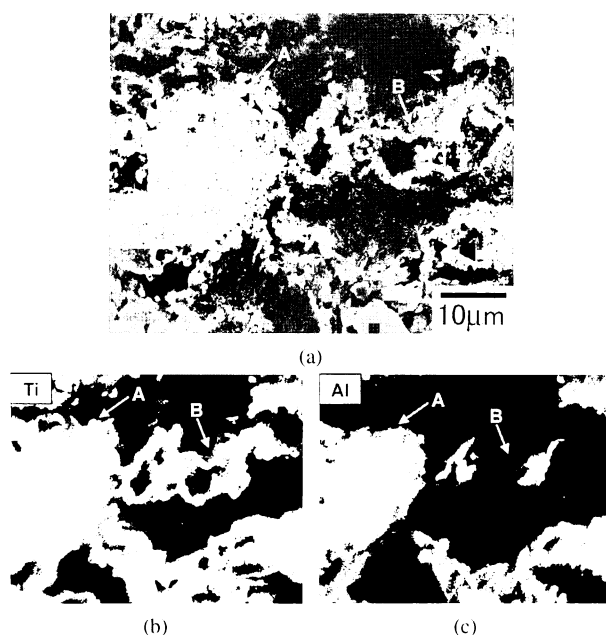
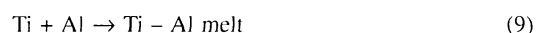


Fig. 5. SEM photographs of $\text{Ti}/\text{Al}/\text{C}$ powder mixture heated at 1300°C : (a) Secondary electron image; (b) EDS dot map of Ti; (c) EDS dot map of Al.

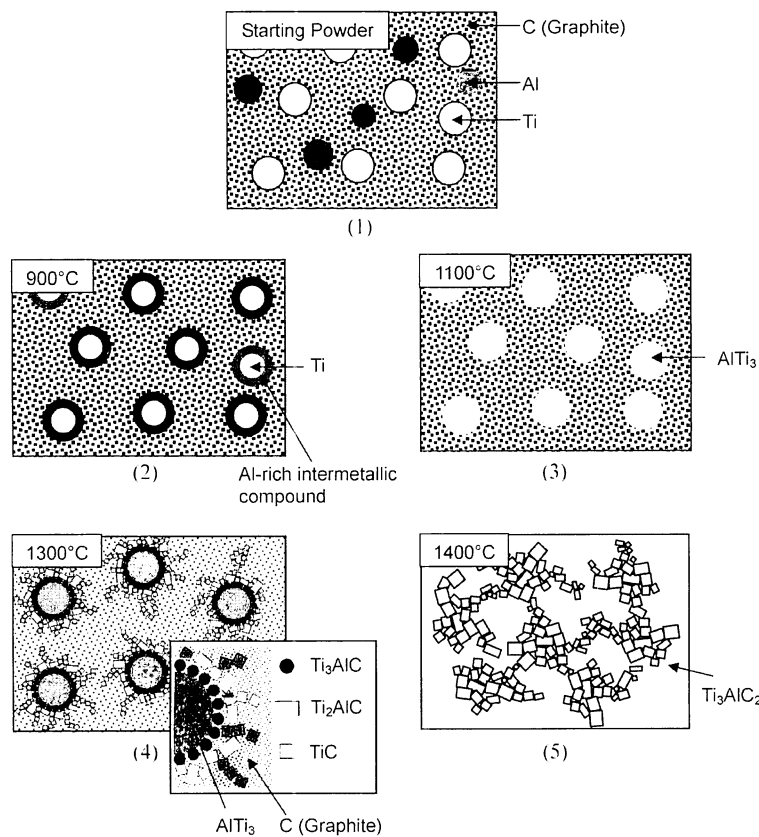
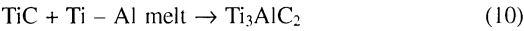


Fig. 6. Proposed reaction mechanism during the formation of Ti_3AlC_2 . (1) Initial mixed powder (2) Above the melting point of aluminum (660°C), a large amount of Al atoms diffuse rapidly and accumulate on the surface of Ti grain, forming Al-rich intermetallic compound (at 900°C). (3) The diffusion of Al from the outer layer of Al-rich intermetallic compound to the inner core of Ti occurs and the composition of intermetallic grains becomes single phase AlTi_3 . (4) At 1300°C , two reactions occur in a limited region at the surface of Ti_3Al grains (① $\text{AlTi}_3 + \text{C} \rightarrow \text{Ti}_3\text{AlC}$, ② $\text{Ti}_3\text{AlC} + \text{C} \rightarrow \text{TiC} + \text{Ti}_2\text{AlC}$). (5) At 1400°C , Ti_2AlC reacts with TiC to form Ti_3AlC_2 .



At first, Ti powders reacted with carbon powders to form TiC particles. Then, the formed TiC dissolved into the Ti–Al melt, and Ti_3AlC_2 began to precipitate from the melt. The proposed mechanism in the present study is different from that of the previous study. Ti–Al melt was not observed in our calcined samples. The heating rate of the combustion synthesis (about 1000°C/s) was much higher than that in this work (10°C/min). In the Ti–Al–C system, a lower heating rate results in a thicker TiAl_x layer on Ti particle. A thicker TiAl_x layer inhibits the dissolution of titanium into the aluminum melt.²¹⁾ In our samples heated with 10°C/min , almost all Al melt reacted with Ti to form intermetallic compound, and no Ti–Al melt was observed. This indicated that the reaction route during the synthesis of Ti_3AlC_2 is affected by heating rate.

Peng et al.¹³⁾ reported that the thermal explosive reaction between titanium and carbon was very easy to happen, and the crucibles with the elemental powders often broke into several pieces during the synthesis of Ti_3AlC_2 from the elemental Ti, Al and C (carbon black) powder mixture. They detected the exothermal reaction between carbon black and Ti powder at 650°C ($\text{Ti} + \text{C} \rightarrow \text{TiC}$) by differential thermal analysis (DTA). On the other hand, our results of XRD profile in the sample heated at 900°C showed no TiC peaks. This indicated that no exothermal reaction between Ti and C occurred below the temperature of 900°C in

our study. There is a difference in the starting mixtures between Peng and this work. In the present study, the graphite powder was used instead of carbon black as a starting material. Generally, the reactivity of carbon black is better than that of graphite. It was suggested that the reactivity of C source also affected the reaction route during the synthesis of Ti_3AlC_2 .

In the present study, we proposed a possible reaction mechanism for the formation of Ti_3AlC_2 through an intermediate carbide of Ti_3AlC . An intermediate carbide of Ti_3AlC was formed from a reaction between AlTi_3 and graphite and then, Ti_3AlC further reacted with graphite to form Ti_2AlC and TiC . Ti_3AlC_2 was not formed through the direct reaction between Ti_3AlC and graphite. On the other hand, direct conversion of Ti_2AlC and TiC to Ti_3AlC_2 could occur without formation of intermediate phases.¹⁹⁾ Hahn reported that Ti_3AlC_2 was formed at 1000°C for 0 min. In their process, the observed intermediate carbide was only Ti_2AlC . In this study, in which an intermediate carbide of Ti_3AlC was formed during the synthesis of Ti_3AlC_2 , no peaks correspond to Ti_3AlC_2 was observed even after calcining at 1400°C for 0 min. This indicated that the formation of Ti_3AlC lead to a complex reaction route during the synthesis of Ti_3AlC_2 , and made formation temperature of Ti_3AlC_2 higher. Higher firing temperature promotes evaporation of Al during the synthesis of Ti_3AlC_2 , and the composition shifts to off-stoichiometry. Therefore, the formation of Ti_3AlC as an intermediate compound is not favorable for the synthesis of high-purity Ti_3AlC_2 .

4. Summary

The conclusions obtained are summarized as follows.

(1) A layered ternary carbide Ti_3AlC_2 was synthesized by pressureless calcining process from mixtures of titanium, aluminum and graphite powders. Almost single-phase Ti_3AlC_2 was obtained after calcining at 1400°C for 4 h. Ti_3AlC , which was seldom reported in previous literatures, was observed as an intermediate carbide.

(2) The microstructural evolution during the formation of Ti_3AlC_2 was examined at the temperature from 900°C to 1400°C. Based on the results of X-ray diffraction (XRD) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), a possible mechanism was proposed. Above the melting point of aluminum, liquid Al reacts with titanium to form the intermetallic compound of $AlTi_3$. As the temperature is increased to 1300°C, the intermetallic compound of $AlTi_3$ reacts with graphite to form Ti_3AlC and then, Ti_3AlC further reacts with graphite to form Ti_2AlC and TiC . As the temperature is increased to 1400°C, the final product of Ti_3AlC_2 forms through the reaction between Ti_2AlC and TiC .

(3) During the synthesis of Ti_3AlC_2 , the formation of Ti_3AlC lead to a complex reaction route, and made formation temperature of Ti_3AlC_2 higher. Higher firing temperature promotes evaporation of Al during the synthesis of Ti_3AlC_2 . Therefore, the formation of Ti_3AlC as an intermediate carbide is not favorable for the synthesis of high-purity Ti_3AlC_2 .

References

- 1) M. W. Barsoum and T. El-Raghy, *Am. Sci.*, **89**, 334–343 (2001).
- 2) M. W. Barsoum, H.-I. Yoo, I. K. Polushina, V. Yu. Rud, Y. V. Rud and T. El-Raghy, *Phys. Rev. B*, **62**, 10194–10198 (2000).
- 3) Y. Khoptiar, I. Gotman and E. Y. Gutmanas, *J. Am. Ceram. Soc.*, **88**, 28–33 (2005).
- 4) Y. W. Bao, X. H. Wang, H. B. Zhang and Y. C. Zhou, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **25**, 3367–3374 (2005).
- 5) X. H. Wang and Y. C. Zhou, *Corros. Sci.*, **45**, 891–907 (2003).
- 6) D. B. Lee and S. W. Park, *Mater. Sci. Eng. A*, **443**, 147–154 (2006).
- 7) N. V. Tzenov and M. W. Barsoum, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 825–832 (2000).
- 8) M. A. Pietzka and J. C. Schuster, *J. Phase Equilib.*, **15**, 392–400 (1994).
- 9) M. A. Pietzka and J. C. Schuster, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 2321–2330 (1996).
- 10) X. H. Wang and Y. C. Zhou, *Acta Mater.*, **50**, 3141–3149 (2000).
- 11) A. Zhou, C. Wang, Z. Ge and L. Wu, *J. Mater. Sci. Lett.*, **20**, 1971–1973 (2001).
- 12) Z. Ge, K. Chen, J. Guo, H. Zhou and J. M. F. Ferreira, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **23**, 567–574 (2003).
- 13) C. Peng, C. A. Wang, Y. Song and Y. Huang, *Mater. Sci. Eng. A*, **428**, 54–58 (2006).
- 14) Y. Zou, Z. M. Sun, S. Tada and H. Hashimoto, *Scr. Mater.*, **55**, 767–770 (2006).
- 15) J. H. Han, S. S. Hwang, D. Lee and S. W. Park, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **28**, 979–988 (2008).
- 16) C. Yang, S. Z. Jin, B. Y. Liang and S. S. Jia, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **29**, 181–185 (2009).
- 17) C. A. Wang, A. G. Zhou, L. Qi and Y. Huang, *Powder Diffr.*, **20**, 218–223 (2005).
- 18) M. W. Barsoum, D. Brodtkin and T. El-Raghy, *Scr. Mater.*, **36**, 535–541 (1997).
- 19) E. H. Kisi, E. Wu, J. S. Zobel, J. S. Forrester and D. P. Riley, *J. Am. Ceram. Soc.*, **90**, 1912–1916 (2007).
- 20) N. Eustathopoulos, J. C. Joud, P. Desre and J. M. Hicter, *J. Mater. Sci.*, **9**, 1233–1242 (1974).
- 21) W. C. Lee and S. L. Chung, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, 53–61 (1997).

MgO-C系耐火物の特性に及ぼすAl添加剤の分布の影響

廣瀬史典, 山口明良, 星山泰宏, 隠明寺準治

岡山セラミックス技術振興財団 〒705-0021 岡山県備前市西片上1406-18

Influence of Distribution of Al Additive on Properties of MgO-C Refractories

Fuminori Hirose, Akira Yamaguchi, Yasuhiro Hoshiyama and Junji Ommyoji

Okayama Ceramics Research Foundation

1406-18, Nishikatakami, Bizen-shi, Okayama 705-0021, Japan

Abstract : Various kinds of Metal are added to carbon-containing refractory as antioxidant. The degree of the effect of metal is different by kind, quantity and distribution in the refractory. In this study, the most effective and ideal method of the Al distribution in the refractory was examined. As a result, when Al metals distributed among graphite grains, pore size of the refractory became smaller and its decreasing of strength was restrained after heating. Moreover, densification of the refractory was promoted because of formation of spinel crystals among the graphite grains. On the other hand, when Al grains are on the surface of MgO grains, pore size became larger and the strength decreased.

From the above-mentioned results, it is desirable to distribute Al grains among graphite grains during process of mixing raw materials of the refractory.

Key words : microstructure, Al-additive, MgO-C brick, carbon-containing refractory, densification

要 旨 : 炭素含有耐火物は、黒鉛の酸化を防ぐ目的で種々の金属が添加され使用される。しかし、その効果の度合は金属の種類、量比および分布状態によって異なる。本研究では、MgO-C系耐火物に添加される酸化防止剤の最も効果的な分布を、Al粉末を例として検討した。その結果、Al粉末を組織中の黒鉛粒間に均一に分散させると、焼成後、気孔径が小さくなり強度の低下は抑制された。さらに、焼成後、黒鉛粒間の空隙を埋めるスピネルが生成しやすくなり、組織の緻密化が進むことが推定された。他方、Al粉末がMgO粒に接していると焼成後の気孔径が大きくなり、強度が低下した。以上の結果から、MgO-C系耐火物に添加するAl添加剤は、黒鉛粒間に分散させたほうが望ましいことが明らかになった。

キーワード : 微構造, Al-添加剤, MgO-Cれんが, 炭素含有耐火物, 緻密化

1 緒言

炭素含有耐火物における酸化防止剤の役割は、炭素の酸化を防ぐだけでなく、熱負荷後の強度を向上させることにもある¹⁾。そのために重要なことは、使用温度で最も効果を発揮する酸化防止剤の選択と添加方法である。現在では、SiCやAlなどが酸化防止剤として使用されることが多く、化学熱力学に基づいて酸化防止剤として機能する温度と使用温度を考慮して酸化防止剤を選択している²⁾。炭素含有耐火物に酸化防止剤として添加される金属の挙動についてはこれまで多くの研究がなされており、添加する金属の種類によって、高温でのMgO-Cれんがの微構造変化や耐侵食性に差が生じることが明らかになっている³⁻⁵⁾。また、炭素含有耐火物に金属を添加することで、高温での使用時の開口気孔率が減少し、炭素の酸化を防止することが知られている⁶⁾。また、MgO-Cれんがに添加されるAl金属の挙動については、Al金属の粒径が高温時における気孔の

生成量に影響を与えることが分かっており、粒径の小さいAl金属を使用したほうが高温時に組織が緻密化するとされている⁷⁾。このように、既往の研究により炭素含有耐火物に添加された金属の挙動やれんが特性への効果は、微構造観察や熱力学からその機構が明らかになっている。しかし、酸化防止剤の分布状態など耐火物の微構造がれんが特性に与える影響については詳細な検討がなされていない。近年、炭素含有耐火物は黒鉛量が低減されており、より効果的に黒鉛の酸化を防ぐためには、微構造と特性との関係を明らかにすることは重要である。また、炭素含有耐火物は、添加した酸化防止剤と主成分である酸化物との反応が気相を介して進行し、高温使用後のれんがの微構造は使用前と大きく異なる。よって、れんがの微構造がれんがの特性に与える影響は大きいと考えられる。そこで、本研究で

平成21年8月17日受付, 平成22年3月19日受理

廣瀬史典他 MgO-C系耐火物の特性に及ぼすAl添加剤の分布の影響

は、酸化防止剤として添加されるAlの分布が異なる2種類のMgO-Cれんがを作製し、それぞれの焼成後の微構造と特性を比較した。その結果、炭素含有耐火物において、れんがの微構造がその特性に影響を与えることが示唆されたので報告する。

2 実験方法

2・1 試料作製

表1にMgO-Cれんがが試料に用いた原料と原料毎の使用比率を示す。なお、表中のex.5は主成分である電融MgOと鱗状黒鉛の質量の合計を100mass%とし、その5mass%にあたる質量のAl粉末を添加したことを表す。使用した電融マグネシア（以下MgO）は、タテホ化学工業㈱製、純度99mass%で、粒径1mm以下の製品から、ふるいで粒径0.5mm未満の粒子を取り除いて使用した。鱗状黒鉛（以下黒鉛）は、中国産、純度99mass%、粒径150μm以下のものを使用した。金属アルミニウム粉末（以下Al粉末）は、東洋アルミニウム㈱製、純度99mass%、粒径45μm以下のものを使用した。結合剤として、住友ベークライト㈱製のノボラック型液体フェノール樹脂を用い、硬化剤として、ヘキサメチレンテトラミンを使用した。れんが試料は、表1の配合物を混練の後、一軸圧成形し、200℃×12hの熱処理を行って作製した。

図1に試料の作製手順を示す。手順は微構造の異なる試料を作製するため2通りで行った。一方は、MgOとAl粉末およびフェノール樹脂を混合後、黒鉛を加え混練し、その一部をφ30mm×25mmの円柱状に、他は120mm×25mm×25mmの直方体試料に一軸圧成形を行い、200℃-12hの熱処理を行った。以上の手順で作製した試料をM-AIとした。他方は、MgOとフェノール樹脂を混合後、黒鉛を加え混ぜ合わせ、最後にAl粉末を加え混練し、M-AIと同様の大きさの円柱状試料と直方体試料に一軸圧成形し、200℃-12hの熱処理を行った。以上の手順で作製した試料をM-Cとした。円柱状試料から琢磨片を作製し、微構造観察、元素分布測定に用いた。直方体試料は、見掛気孔率、かさ比重、見掛比重、および曲げ強さの測定に用いた。

2・2 測定および微構造観察

200℃熱処理後の見掛気孔率、かさ比重および見掛比重をJIS R2205に準じて、アルキメデス法で測定した。また、曲げ強さを25×25×120mmの試料を用いて、支持用ロール間距離100mmの3点曲げ試験で測定した。両試料の微構造観察を、エポキシ樹脂に埋め込み研磨した琢磨片を用いて、反射顕微鏡を使用して行った。また、加熱後試料の微構造観察と物性値測定を目的とし、試料を黒鉛粉末中に埋設して、還元雰囲気、1600℃-3h、昇温速度5℃/min

Table 1 Composition of MgO-C brick samples

Raw material	Mass%
Fused MgO (0.5-1mm)	50
Flake graphite (<0.15mm)	50
Al powder (<45 μm)	ex. 5
Phenol resin	ex. 6
Hexamethylenetetramine	ex. 0.6

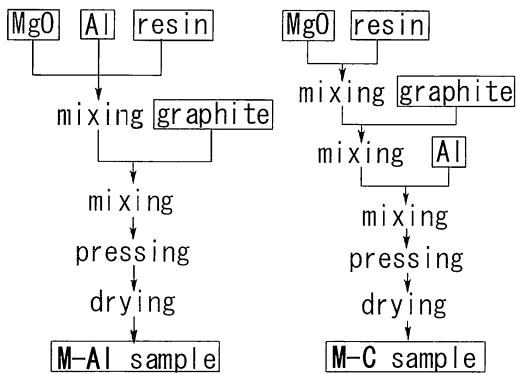


Fig. 1 Production process of MgO-C brick samples.

で電気炉により焼成した。焼成後試料の見掛気孔率、かさ比重、見掛比重および曲げ強さを測定し、焼成前と比較した。また、焼成後試料の気孔径分布を水銀圧入法で測定した。さらに、焼成後試料の結晶相を粉末X線回折法で、元素分布をエポキシ樹脂で埋め込んだ琢磨片を用いて、EDS法で測定した。

3 結果

図2に200℃熱処理後の微構造写真を示す。M-AIの微構造は、Al粉末の多くがMgO粒と接していることで特徴づけられる。一方、M-Cは、Al粉末の多くが黒鉛粒間に分散している。

図3に両試料の200℃熱処理後と1600℃焼成後の見掛気孔率を示す。200℃熱処理後、1600℃焼成後共に、M-Cの見掛気孔率はM-AIの見掛気孔率より低くなっている。

図4に200℃熱処理後と1600℃焼成後の曲げ強さを示す。比較として、Al粉末を添加せずに作製した試料の曲げ強さも併せて示す。200℃熱処理後では、無添加、M-AI、M-C試料間に有意な差は見られない。1600℃焼成後では、M-Cが最も強度が高く、次いでM-AIが高く、Al粉末を添加していない試料が最も低い値を示している。

図5、図6に、M-AIおよびM-Cの1600℃焼成後の粉末X線回折パターンを示す。M-AI、M-Cともにアルミニウ

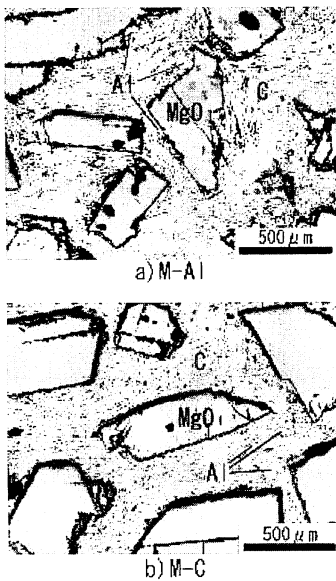


Fig. 2 Microstructure of MgO-C brick samples after baking at 200°C.

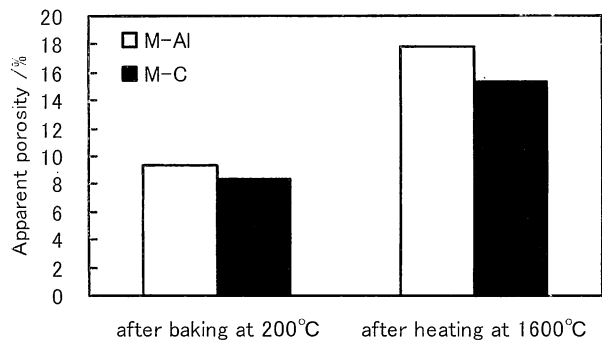


Fig. 3 Apparent porosity of MgO-C brick samples after baking at 200°C and heating at 1600°C.

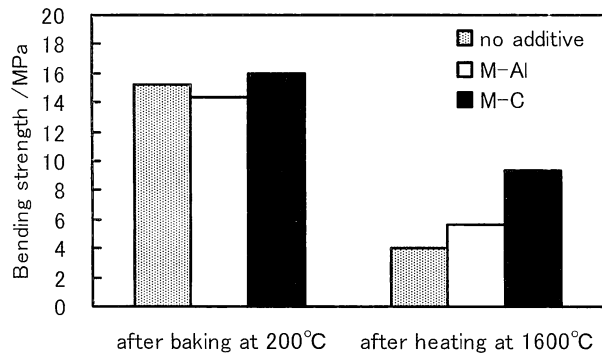


Fig. 4 Bending strength of MgO-C brick samples after baking at 200°C and heating at 1600°C.

ムのピークは消失している。また、新たに MgAl_2O_4 のピークがみられる。Al-MgO-C混合試料が高温焼成された際に MgAl_2O_4 が生成することはよく知られており¹⁾、実験結果と合致している。

図7に、M-AlにおけるMgO粒とAl粒の境界付近の反射

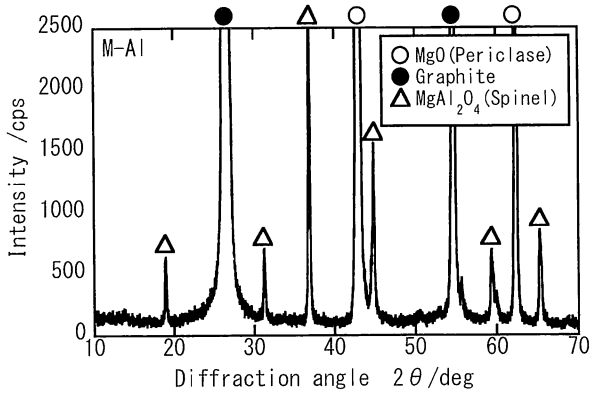


Fig. 5 X-ray diffraction pattern of M-Al sample after heating at 1600°C.

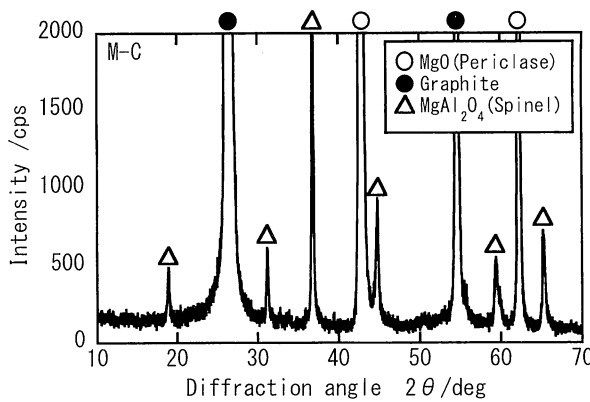


Fig. 6 X-ray diffraction pattern of M-C sample after heating at 1600°C.

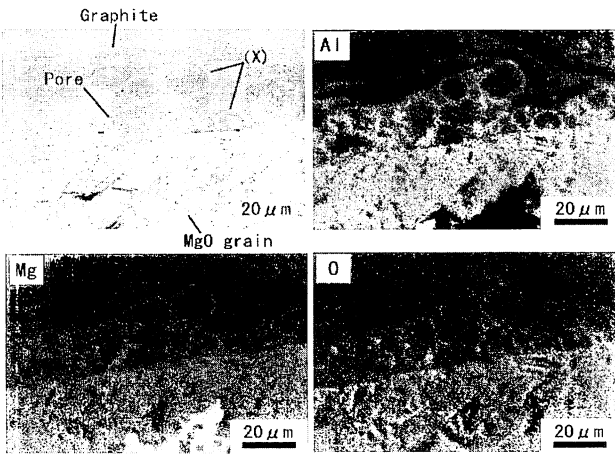


Fig. 7 EDS analysis of M-Al sample after heating at 1600°C (surface area of MgO grain).

電子像とAl, MgおよびO元素のマッピング像を示す。反射電子像において、画像の上側が黒鉛の存在する部分である。MgO粒に注目すると、元のMgO粒の内部にMgが多く分布している箇所がみられる一方、粒の表面付近には、Al, MgおよびOが共存する箇所がみられる。また、MgO粒周

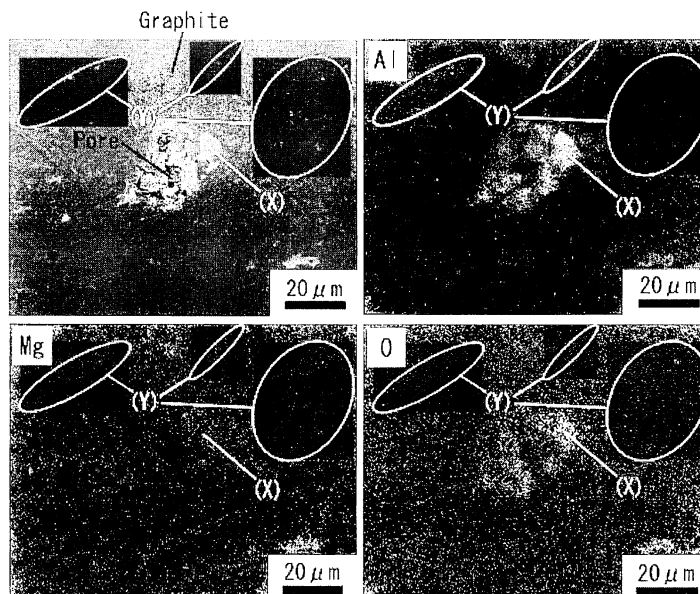


Fig. 8 EDS analysis of M-C sample after heating at 1600°C (graphite matrix area).

縁部のAl粒が存在していた部分には10~15μmの気孔がみられ、気孔の周囲はAl, MgおよびOが分布する幅約1μmの帯状の層(X)がみられる。さらにその層の周囲にも、黒鉛粒子と黒鉛粒子の間にAl, MgおよびOが共存する箇所がみられる。

図8に、M-Cにおける黒鉛粒間にAl粒が存在していたと推定される部分の反射電子像とAl, MgおよびO元素のマッピング像を示す。5μm以下の気孔の周りにAl, MgおよびOが分布している箇所(X)が、幅約10μmの輪状に確認される。さらに、Al粒が存在していなかったと推定される箇所(Y)にもAl, MgおよびOが観察される。

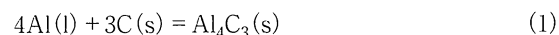
図9にM-AlとM-Cの1600°C焼成後の気孔径分布を示す。M-Alでは気孔径8~14μmのピーク(a)がみられるが、M-Cでは同様のピークはみられない。また、細孔のメデ

イアン径はM-Alが2.1μm, M-Cが0.7μmであり、M-CはM-Alに比べ気孔径が小さい。

4 考察

4・1 気孔の形成機構

図7, 8に示したようにM-Al, M-Cでは焼成後にスピネルで取り囲まれた気孔がみられた。また、気孔の大きさはMgO粒の近傍では大きく、黒鉛粒中では小さい傾向がみられた。この気孔の形成過程は次のように考えられる⁷⁾。図10に気孔の形成過程の模式図を示す。MgO-Cれんがに添加されたAl粉末は、融点660°Cになると熔融し、Al粒同士が近接していると熔融した粒子が合体する。一方、Al粒と黒鉛が接していると約700°Cから周囲のC(s)と(1)式の反応によってAl₄C₃層を生成する¹⁾。



Al₄C₃層の生成後、Al₄C₃層に取り囲まれた融液Alの体積膨張率はAl₄C₃層の体積膨張率より大きいので、Al₄C₃層には亀裂が生じる。その後、さらに高温下に置かれたときのAl(l)の挙動を考える。図11にAl(l)から揮発するAl(g)の分圧とAl₄C₃(s)から揮発するAl(g)の分圧を比較した図を示す。なお、図の縦軸の値は、標準状態0.1MPa(P⁰で表す)で除して基準化した無次元の分圧を表示している。図よりAl(l)からのAl(g)の蒸気圧がAl₄C₃層からのAl(g)の蒸気圧より高いことが分かる。よって、Al(g)の蒸発はAl(l)から優先して起こり、結果としてAl₄C₃層に囲まれた気孔が形成される。また、炭素共存下においてAl(l)はAl₄C₃(s)として存在するため、亀裂からAl(l)が熔融しても(1)式の反応によりAl(l)の周囲にAl₄C₃層が形成されると推定される。

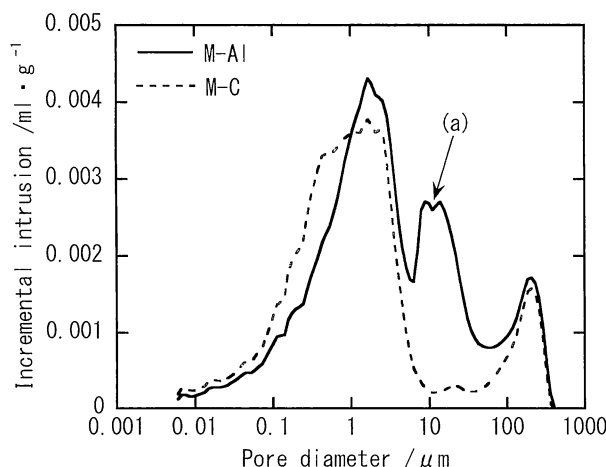


Fig. 9 Pore diameter distribution of MgO-C brick samples after heating at 1600°C.

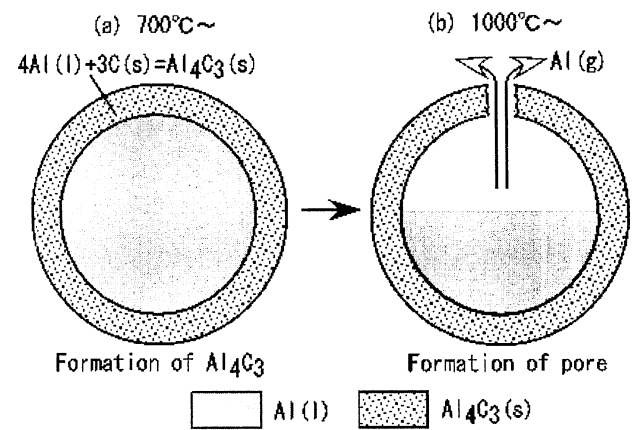


Fig. 10 A model of the pore formation in MgO-C brick with Al additive during heating.

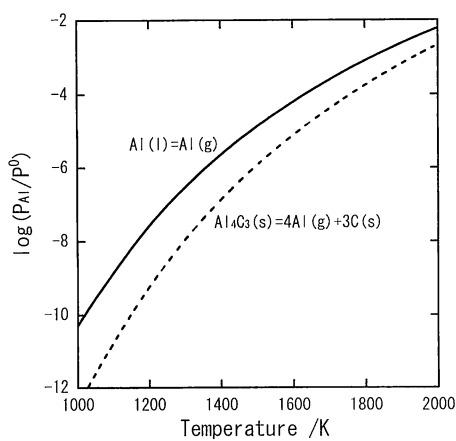


Fig. 11 Equilibrium partial pressures of Al gas. ($P^0=0.1\text{MPa}$)

また、図9で示したM-AlとM-Cの焼成後の気孔径の差異は次のように考えられる。図12にM-AlとM-Cの試料中におけるAl粒の変化過程を模式図で示す。M-Alでは、Al粒は一部がMgO粒と接しており、他の部分は黒鉛粒と接している。焼成中、Al粒と黒鉛粒が接している部分では(1)式の反応により $\text{Al}_4\text{C}_3(\text{s})$ が生成し、Al粒とMgO粒が接している部分では、Al粒の表面に酸化膜(Al_2O_3)が生成する。 $\text{Al}_4\text{C}_3(\text{s})$ は約 $20\mu\text{m}$ の厚さまで生成する⁷⁾が、酸化膜(Al_2O_3)の生成はごく薄いと考えられる。一方、M-Cでは、Al粒は黒鉛粒で囲まれているため、Al粒の周縁部全体に(1)式の反応により厚さ約 $20\mu\text{m}$ の $\text{Al}_4\text{C}_3(\text{s})$ が生成する。

このように、M-Alに添加したAl粒は、M-Cに添加したAl粒に比べて、焼成中に生成する $\text{Al}_4\text{C}_3(\text{s})$ の量が少ないため、 $\text{Al}_4\text{C}_3(\text{s})$ 内部により多くのAl(l)が残存すると推測され、従って、Al(l)の揮発により焼成後に形成される気孔も大きくなると考えられる。また、図2にみられるようにM-AlではMgO粒の周縁部にAl粒がまとまって分布している。このため、焼成中にAl粒同士が融液となって混じり合い、より径の大きなAl粒となることが予想される。この場合、Al(l)が揮発するとより大きな径の気孔が形成される。図9における気孔径の差は、Al粒の分布の違いが、生成する $\text{Al}_4\text{C}_3(\text{s})$ 層の厚さに影響を与え、揮発するAl(l)量に差を生じさせることから起こると考えられる。また、

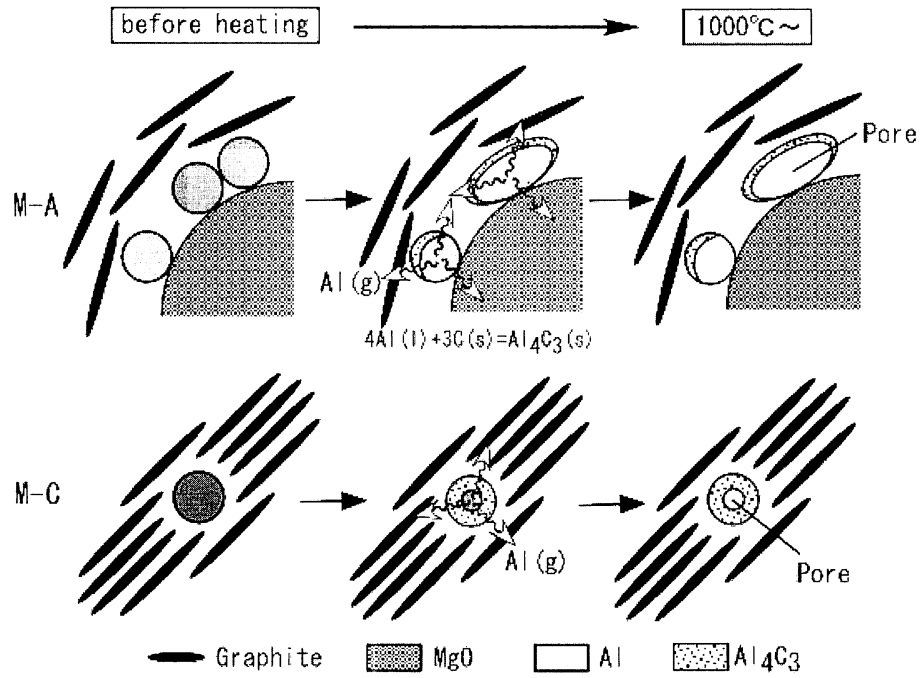


Fig. 12 A proposed model of the pore formation in M-Al and M-C samples during heating.

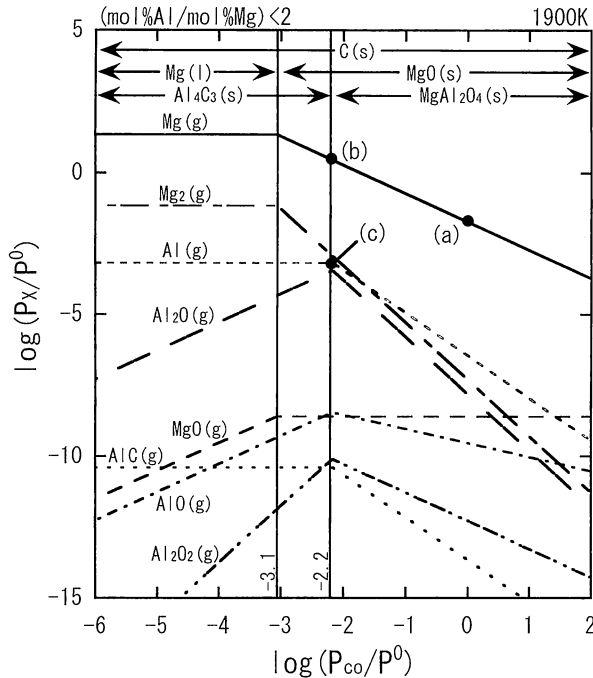


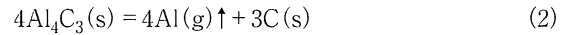
Fig. 13 Equilibrium partial pressures of gases in the Mg-Al-C-O system. ($P^0=0.1\text{MPa}$)

M-Alの(a)の気孔径のピークは、Al粒同士が融液となって混じり合い、より大きな径の気孔が形成されたものと推定される。

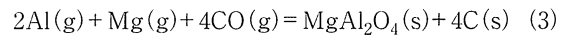
4・2 スピネルの生成機構

図7, 8で示したようにM-Al, M-Cとも焼成後の組織中にMg, AlおよびOが共存する部分がみられた。図5, 6の粉末X線回折のパターンでスピネル (MgAl_2O_4) のピークが確認されており、Mg, AlおよびOが共存する部分はスピネル (MgAl_2O_4) であると判断できる。MgO-Cれんがにおける、Al粉末の分布によるスピネルの生成機構および生成箇所の違いは次のように考えられる。図13に炭素共存下でのMg-Al-C-O系における、 $(\text{mol}\%\text{Al}/\text{mol}\%\text{Mg}) < 2$, 1900Kでの各ガス種の平衡蒸気圧 P_x を示す。図11と同様に分圧は標準状態0.1MPa (P^0 で表す) で除して基準化した無次元の分圧で表示している。図中に示すように種々の気相種が存在するが、なかでもMg系ではMg(g), Al系ではAl(g)の分圧が高くなっており、この2種の気相種に注目すれば反応を考察することができる。図中にはCO分圧による安定凝縮相の変化も示しており、CO分圧が $\log(P_{\text{CO}}/P_0) = -3.1$ 以下では $\text{Al}_4\text{C}_3(\text{s}) + \text{Mg}(\text{l}) + \text{C}(\text{s})$ が安定、CO分圧が $\log(P_{\text{CO}}/P_0) = -3.1 \sim -2.2$ の範囲では $\text{Al}_4\text{C}_3(\text{s}) + \text{MgO}(\text{s}) + \text{C}(\text{s})$ が安定、CO分圧が $\log(P_{\text{CO}}/P_0) = -2.2$ 以上では $\text{MgAl}_2\text{O}_4(\text{s}) + \text{MgO}(\text{s}) + \text{C}(\text{s})$ が安定となり、炭素共存下ではAl(l)は存在し得ず $\text{Al}_4\text{C}_3(\text{s})$ となることが示されている。高温下における炭素含有耐火物内部のCO分圧は

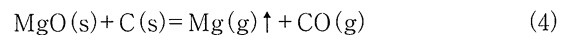
0.1MPaに近いと考えられる⁸⁾が、 $\text{Al}_4\text{C}_3(\text{s})$ の表面付近ではCO分圧は近似的に $\log(P_{\text{CO}}/P_0) = -2.2$ と周囲より低く保持されることが分かる。この条件下では、 $\text{Al}_4\text{C}_3(\text{s})$ の表面からは主としてAl(g)の蒸気が発生し、CO分圧の高い組織中に拡散することになる。この反応は(2)式で表され、Al(g)がCO分圧の高い組織中に拡散すると、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4(\text{s})$ が析出し始める。



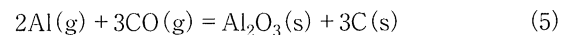
Mg-Al-C-O系における $\text{MgAl}_2\text{O}_4(\text{s})$ の生成については様々な反応機構が考えられるが、図7, 8で黒鉛粒間の空隙にAl, MgおよびO元素が共存していることから、(3)式で示されるAl(g), Mg(g)およびCO(g)の気相間の反応について考察する。



この反応のMg(g)は(4)式によってMgO粒から発生する。



発生したMg(g)の挙動は次のように考えられる。Mg(g)のCO分圧に対する平衡分圧は、CO分圧が0.1MPaの条件下では $\log(P_{\text{Mg}}/P_0) = -1.7$ (図中a点) であるが、 $\text{Al}_4\text{C}_3(\text{s})$ が安定であるCO分圧が $\log(P_{\text{CO}}/P_0) = -2.2$ の条件下では $\log(P_{\text{Mg}}/P_0) = 0.4$ (図中b点) となる。つまり、 $\text{Al}_4\text{C}_3(\text{s})$ が安定であるCO分圧では、取り得るMg(g)分圧が高くなることが分かる。よって、MgO粒から発生したMg(g)は、Mg(g)が満たされておらず、取り得るMg(g)分圧が高い $\text{Al}_4\text{C}_3(\text{s})$ の周囲に向かって拡散することになる。一方、(2)式により $\text{Al}_4\text{C}_3(\text{s})$ から発生したAl(g)の挙動は次のように考えられる。 $\text{Al}_4\text{C}_3(\text{s})$ から発生するAl(g)の分圧は $\log(P_{\text{Al}}/P_0) = -3.2$ (図中c点) であるが、周囲のCO分圧の高い領域では取り得るAl(g)分圧は低くなる。よって、 $\text{Al}_4\text{C}_3(\text{s})$ から蒸発したAl(g)は $\text{Al}_4\text{C}_3(\text{s})$ の近傍で(5)式の反応により凝縮し、Mg(g)が存在すれば(3)式によりスピネルが生成する。



すなわち、MgO粒から発生するMg(g)は $\text{Al}_4\text{C}_3(\text{s})$ の周囲に向かって拡散し、 $\text{Al}_4\text{C}_3(\text{s})$ から発生するAl(g)は $\text{Al}_4\text{C}_3(\text{s})$ の周囲で凝縮することから、(3)式によるスピネルの凝縮反応は $\text{Al}_4\text{C}_3(\text{s})$ の近傍で起こりやすいと考えられる。

図7, 8で $\text{MgAl}_2\text{O}_4(\text{s})$ は気孔の周縁部とその周囲の黒鉛粒間に確認されている。気孔は前項で述べたように、(1)式による $\text{Al}_4\text{C}_3(\text{s})$ の生成とその内部のAl(l)の蒸発によって形成したものであるから、図は、(3)式によるスピネルの凝縮反応が $\text{Al}_4\text{C}_3(\text{s})$ とその周囲で起こることを示して

いる。MgO粒から発生したMg(g)とAl₄C₃(s)から発生したAl(g)が拡散するときの経路は組織中の連続気孔であると思われる、また、それらが凝縮する場所も同じ連続気孔中であると考えられる。すなわち、Al(g)とMg(g)は気孔中を拡散し、スピネルとして凝縮するとともに炭素を生成し、主としてAl₄C₃(s)近傍の空隙を充填する。

また、図7の結果からMgO粒とAl粉末が接しているM-Alは、MgAl₂O₄(s)の生成がMgO粒の表面付近にもみられる。これは、Al₄C₃(s)の近傍では、図13からCO分圧が $\log(P_{CO}/P_0) = -2.2$ と低くなるため、近くにあるMgO粒から発生するMg(g)分圧は $\log(P_{Mg}/P_0) = 0.4$ (図中b点)に高まる。またM-AlではAl₄C₃(s)層内部にAl(l)が多く残存することから、Al(g)がAl₄C₃(s)に加えてAl(l)からも発生すると考えられる。Al(l)から発生するAl(g)分圧は、図11に示すようにAl₄C₃(s)からの蒸気圧よりも高い。よって、M-AlにおいてMgO粒の表面付近はMg(g)、Al(g)ともに非常に高い蒸気圧となる。このような、高い蒸気圧下でMg(g)とAl(g)の相互拡散が起こり、MgO粒の表面付近にスピネルが生成したと考えられる。

図14にM-AlとM-Cにおけるスピネルの生成機構モデルを示す。簡略化のために黒鉛粒子は省略して表示してある。M-Alではスピネルの生成はMgO粒の表面付近に集中するが、M-Cでは、れんが組織中の黒鉛粒間に広く生成する。よって、組織中の空隙にスピネルを生成させ緻密化を促進させるためには、Al粉末を黒鉛粒間に広く分散させて、Al₄C₃(s)を組織中に均一に生成させることが望ましいと言える。

4・3 Al粉末の分布と特性との関係

Al粉末の分布を変化させると、気孔の大きさとスピネルの生成位置に影響を与えることが分かった。高温での使用時または使用後に、れんがに高い強度を求めるならば、形成する気孔は小さいほうが好ましい。また、高温で生成するスピネルは組織を緻密化し高い強度を発現するため¹⁾、れんが組織全体に均一に生成したほうがよい。すなわち、形成する気孔を極力小さくし、スピネルをれんが組織に広く生成させるようなAl粉末の添加方法が効果的である。スピネルはAl粉末が黒鉛と反応して生成したAl₄C₃(s)の近傍に生成される。よって、Al粉末を黒鉛粒間に広く分散させたほうがスピネルが均一に生成される。図4に示したように、Al粉末を黒鉛粒間に広く分散させたM-CはM-Alよりも、焼成後に高い強度を示している。このことは、M-Cのほうが黒鉛粒間に広くスピネルが生成し組織が緻密化したことを示している。また、Al粉末が黒鉛で囲まれているとAl₄C₃(s)が厚く生成し、形成する気孔が小さくなる。図9の気孔径分布の結果は、Al粉末を

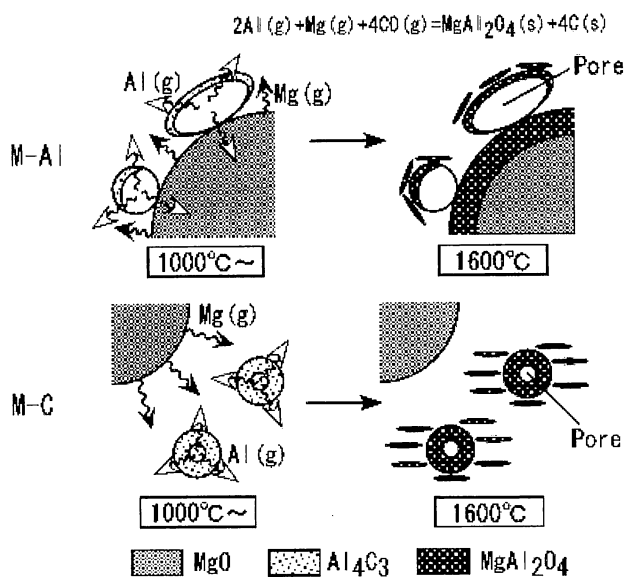


Fig. 14 A proposed model of formation of MgAl₂O₄ in M-Al and M-C samples during heating.

黒鉛粒間に広く分散させたほうが、焼成後に生成する気孔が小さくなることを示している。

5 まとめ

MgO-Cれんがに添加するAl粉末の効果的な添加方法を検討した結果、次の知見を得た。

- (1) Al粉末を黒鉛粒間に分散させて添加すると、焼成中にAl粉末が黒鉛と反応しAl粒周縁部にAl₄C₃層が厚く生成し、残存するAl(l)の量が少なくなる。よって、Al(l)が蒸発した後に形成する気孔は小さくなる。
- (2) 焼成によって生成するスピネルは、Al粉末が黒鉛と反応したAl₄C₃(s)の近傍に多く形成される。よって、Al粉末を黒鉛中に広く分散させると、スピネルが黒鉛粒間の空隙に均一に生成するため、組織が緻密になり、焼成後に高い強度を得ることができる。

文献

- 1) 渡辺 明, 高橋宏邦, 高長茂幸, 後藤伸男, 阿南健二, 内田峯夫: 耐火物, 38 [11] 740-746 (1986).
- 2) 山口明良: 耐火物, 35 [11] 617-622 (1983).
- 3) S. Zhang, N. J. Marriott and W. E. Lee: J. Eur. Ceram. Soc., 21 1037-1047 (2001).
- 4) S. Zhang and W. E. Lee: J. Eur. Ceram. Soc., 21 2393-2405 (2001).
- 5) C. G. Aneziris, J. Hubalkova and R. Barabas: J. Eur. Ceram. Soc., 27 73-78 (2007).
- 6) 山口明良, 于 景坤: 耐火物, 44 [12] 700-707 (1992).
- 7) J. Yu and A. Yamaguchi: J. Ceram. Soc. Japan, 101 [4] 475-479 (1993).
- 8) 山口明良: 耐火物, 35 [7] 365-370 (1983).

Paper

Reaction Mechanism and Effects of Al₄SiC₄ Added to MgO-C Brick

YASUHIRO HOSHIYAMA, JUNJI OMMYOJI and AKIRA YAMAGUCHI

Abstract

An investigation of the effects on the behavior of MgO-C brick with added Al₄SiC₄ resulted in the following conclusions:

- (1) Above 1000°C the mass and strength of MgO-C brick increases gradually and the porosity decreases with addition of Al₄SiC₄.
- (2) Al₄SiC₄ reacts with CO gas to form spinel (MgAl₂O₄) and SiC above 1000°C. The product SiC also reacts with CO gas to form forsterite (Mg₂SiO₄) above 1200°C. These reactions involve an increase of mass and volume which causes densification of the texture.
- (3) Bricks containing Al₄SiC₄ have high hydration resistance after heating because Al₄C₃ and AlN are not formed in the reaction processes.
- (4) It was found that Al(g), SiO(g) and Mg(g) form in the brick texture at high temperature. The gases are considered to disperse and condense in the pores and the texture is therefore densified efficiently.

Key words: Al₄SiC₄, MgO-C brick, Si₃C₂, Densification

1. Introduction

It is important in the selection of a non-oxide as an antioxidant for carbon-containing refractories such as MgO-C and Al₂O₃-C that the additive is suitable for the operation conditions of the refractories because it has a large influence on their chemical and physical properties.

Recently, various non-oxides of Al-Si-C system are being investigated as new antioxidants¹⁻⁵⁾. Among the various

compounds in this system (Al₄SiC₄, Al₄Si₂C₅, Al₄Si₄C₇, Al₄Si₃C₆ and Al₈SiC₇), the compound Al₄SiC₄ has thermal stability over a wide temperature range, a high melting temperature of 2037°C (Fig. 1⁶⁾) and excellent hydration (or slaking) resistance.

This paper will present the results of an investigation on the reactions occurring in MgO-C brick with Al₄SiC₄ additions and effects of the additions on brick properties.

2. Experiment

2.1 Preparation of Specimens

An Al₄SiC₄ powder was made from metallic Al powder (−200 mesh), metallic Si (−325 mesh) and carbon black. The mixing ratio was the same as the elemental composition of Al₄SiC₄. The mixtures were ball milled for 10 h in the dry condition, put into a carbon crucible and fired at 1700°C for 3 h in Ar atmosphere. The fired mixture was then milled in a ball mill for 10 h in the dry condition to obtain a fine powder having 8 μm mean particle size. The X-ray diffraction analysis showed that the fine powder consisted of only Al₄SiC₄.

Table 1 shows the composition of the experimental MgO-C bricks. Experimental bricks No. 4 and 5 have the same molar ratio of Al and Si for investigating the difference in effect between Al₄SiC₄ and the mixture of metallic Al and Si. The purity of

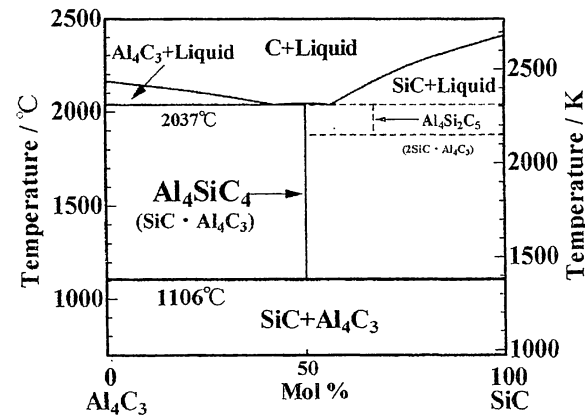


Fig. 1 Phase diagram of pseudobinary Al₄C₃-SiC system.

Table 1 Composition of the MgO-C brick samples

No.	[mass%]				
	1	2	3	4	5
Fused MgO (< 1mm)	80	80	80	80	80
Flake graphite (< 0.15mm)	20	20	20	20	20
Al powder (< 75μm)		ex.3		ex.3	
Si powder (< 45μm)				ex.0.8	
Al ₄ SiC ₄ powder			ex.3		ex.5.1
Phenol resin	ex.4	ex.4	ex.4	ex.4	ex.4
Hexamethylenetetramine	ex.0.4	ex.0.4	ex.0.4	ex.0.4	ex.0.4

Reaction Mechanism and Effects of Al_4SiC_4 Added to MgO-C Brick

electro-fused MgO and the flake graphite was 99 mass%. Each mixture was pressed under 127 MPa to form green bodies which were heated at 200°C for 6 h to harden (hereafter called hardened-body).

2.2 Measurement Procedures

The apparent porosity, bulk density and an apparent specific gravity of the hardened-bodies were measured with the Archimedes method. The crushing strength was measured with a universal testing machine in which the compressive stress was loaded on the surface that was perpendicular to the surface that received the forming pressure.

Hardened-bodies were buried in graphite powder to maintain a reducing atmosphere and heated in an electric furnace at 10°C/min, held at a prescribed temperature for 3 h and cooled in the electric furnace to produce heat treated-bodies.

The crystal phases in each heat treated-body were analyzed with powder X-Ray diffraction. The oxidation resistance was evaluated with an air oxidation method whereby the oxidation thickness was measured on a heat treated-body 20 × 20 × 20 mm that had been quickly put into an electric furnace kept at a prescribed temperature, held for 3 h and removed and cooled in air.

The hydration resistance of a heat treated-body was evaluated by observing the deterioration of structure while it was kept in a room under ambient conditions.

3. Results

Figure 2 shows the change in mass of hardened-bodies when they were heated at the prescribed temperatures in reducing atmosphere. Thermal decomposition of the binder was completed by 800°C and the increase in mass when the hardened-bodies were heated at temperatures higher than 800°C indicates the occurrence some reactions. Considering the value at 800°C as the base weight, the mass of both the experimental MgO-C bricks No. 2 and No. 4 with added metallic Al powder increased sharply up to 1000°C indicating a reaction with a large increase in mass. The mass of both experimental MgO-C bricks No. 3 and 5 with added Al_4SiC_4 continued to increase up to 1400°C and displayed a larger mass increase at 1400 and 1500°C than bricks 2 and 4. These facts prove that Al_4SiC_4 causes larger mass increase than Al.

Figure 3 shows the change in the apparent porosity when the hardened bodies were heated at the prescribed temperatures in a reducing atmosphere. The apparent porosity of green bodies No. 3 and 5 with added Al_4SiC_4 were larger than those of the experimental MgO-C bricks 1, 2 and 4. The reason for the above results may be that the addition of Al_4SiC_4 caused a porous green body. The increase in the porosity on heating to 800°C was caused by the thermal decomposition of phenol resin. The porosity of the heat treated-body No. 1 without added antioxidant increased with further rise of temperature, and the porosity of No. 2 and 4 with added metallic Al remained the same. On the contrary, the porosity of both heat treated-bodies No. 3 and 5 with added Al_4SiC_4 decreased slightly above 1000°C, and their porosity at 1500°C decreased 2% from the value at 800°C. These results describe the

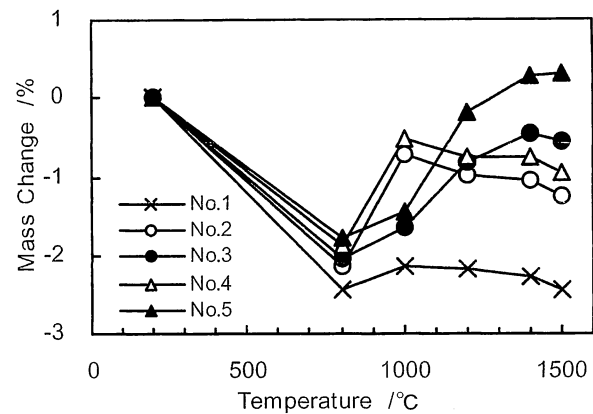


Fig. 2 Mass changes of the MgO-C brick samples during heating in the reducing atmosphere.

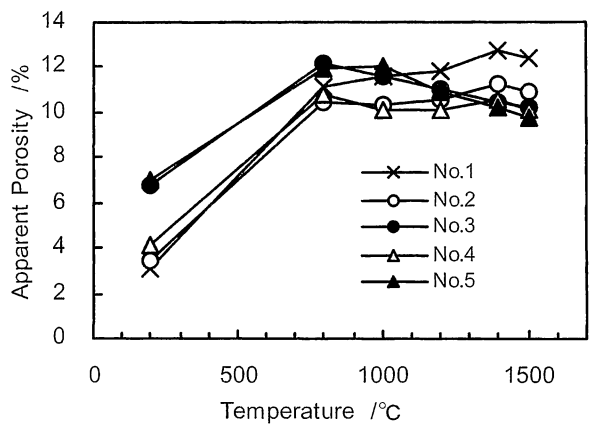


Fig. 3 Apparent porosities of the MgO-C brick samples after heating in the reducing atmosphere.

densification of heat treated-bodies containing Al_4SiC_4 corresponding to the increasing mass by reactions as shown in Fig. 2.

Figure 4 shows the change in the crushing strength of bodies heated at the prescribed temperatures in reducing atmosphere. The crushing strength of all the hardened bodies decreased on heat treatment at 800°C. On heat treatment above 800°C the crushing strength of bodies 2 and 4 with added metallic Al increased

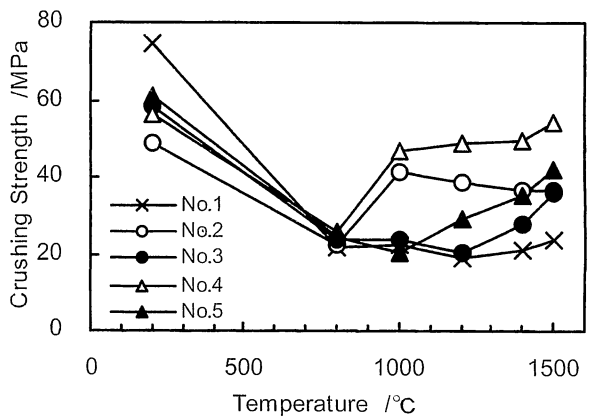


Fig. 4 Crushing strength of the MgO-C brick samples after heating in the reducing atmosphere.

significantly when they were heated at 1000°C, especially that of No. 4 with added metallic Al and Si. The crushing strength of No. 3 and 5 with added Al_4SiC_4 did not increase much when they were heated at 1000°C. The strength of body No. 3 with 3% Al_4SiC_4 remained the same at 1200°C but increased on further heating at 1400 and 1500°C. Body No. 5 with 5.1% Al_4SiC_4 increased strength on heating at 1200°C and higher. It is characteristic that the increase in crushing strength of No. 3 and 5 was not rapid but slow. This slow increase in the crushing strength should be worthy of notice from resistance against thermal shock. On the other hand, the rapid increase in the crushing strength by adding metallic Al (No. 2 and 4) seems to make the resistance against thermal shock low. When the heat treating temperature was 1500°C, the crushing strengths of No.2 and 3 were almost equal, and the crushing strength of No. 4 with added metallic Al and Si was a little higher than that of No. 5 with added Al_4SiC_4 . Also, Fig. 4 shows that the crushing strength of No. 5 was larger than that of No. 3, namely, the crushing strength is larger as the addition amount of Al_4SiC_4 is greater.

Figure 5 shows crystal phases of heat treated-bodies. Periclase and graphite are disregarded, because they are the main components. The ordinate represents the relative height of a single peak corresponding to each crystal phase detected by the powder X-Ray diffraction. All of the metallic Al in hardened-bodies No. 2 and 4 disappeared and Al_4C_3 , AlN and MgAl_2O_4 (spinel) were formed on heating at 1000°C. Concerning No. 2 and 4, these reaction products increased a little when it was heated at 1200°C and above, but the constitution of crystal phases scarcely changed. However, the spinel peak became much stronger when it was heated at 1500°C. Concerning the hardened-body No. 4 with added metallic Al and Si, SiC was formed at 1000°C above, and especially the SiC peak increased on heating at 1500°C. The phenomenon that both bodies No. 2 and 4 heated at 1500°C

contained carbides such as Al_4C_3 and SiC and a nitride such as AlN is similar to the typical crystal constitution of MgO-C bricks with added metallic Al and Si after being heated at a high temperature.

Concerning the hardened-bodies No. 3 and 5, no crystal phases except Al_4SiC_4 were detected at 800 and 1000°C, spinel and SiC were detected at 1200°C and above and Mg_2SiO_4 (forsterite) at 1400°C and above. Differing from No. 2 and 4, Al_4C_3 and AlN were not detected. Al_4SiC_4 started to disappear at temperature higher than 1000°C and disappeared completely at 1400°C. These facts show that the reaction of Al_4SiC_4 progresses slowly from 1000 to 1400°C, and is coincident with the slow change in physical properties from 1000°C suggested by Figs. 2-4.

Figure 6 shows the results of the oxidation tests. White bars show the thickness of the decarburized layer on each hardened-body after being quickly heated at 1400°C. It is clear all the antioxidants were effective in reducing oxidation because the decarburized layer of all the experimental MgO-C bricks with added antioxidants (No. 2-5) was smaller than that of the MgO-C brick No. 1 with no added antioxidant. The decarburization

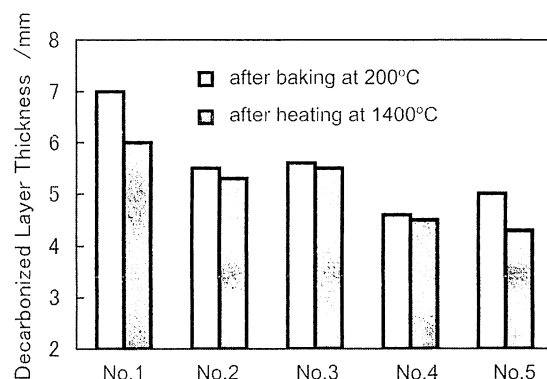


Fig. 6 Oxidation test results of the MgO-C brick.

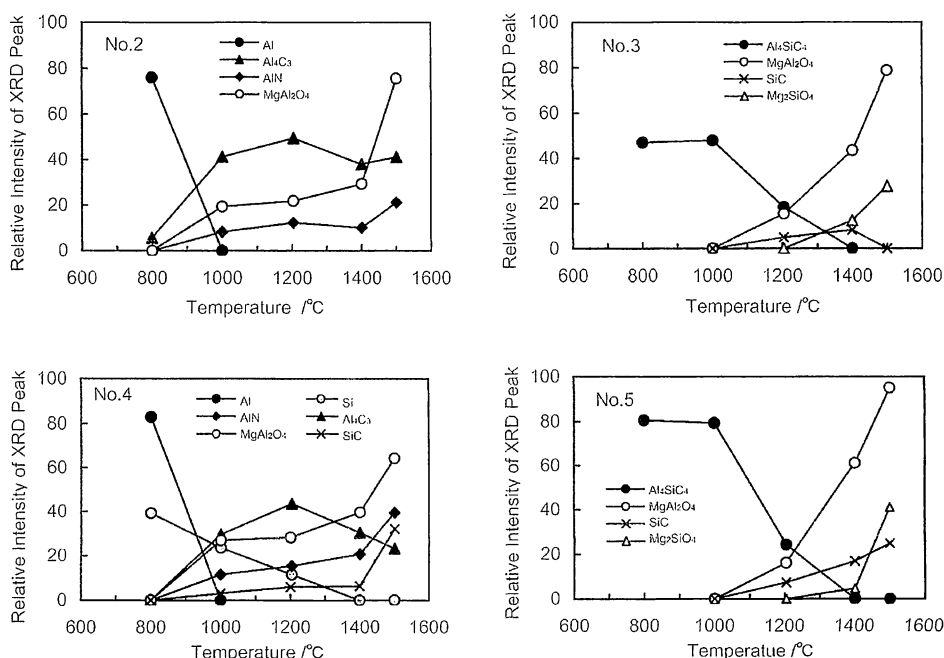


Fig. 5 Mineral phase of the MgO-C brick samples after heating in the reducing atmosphere.

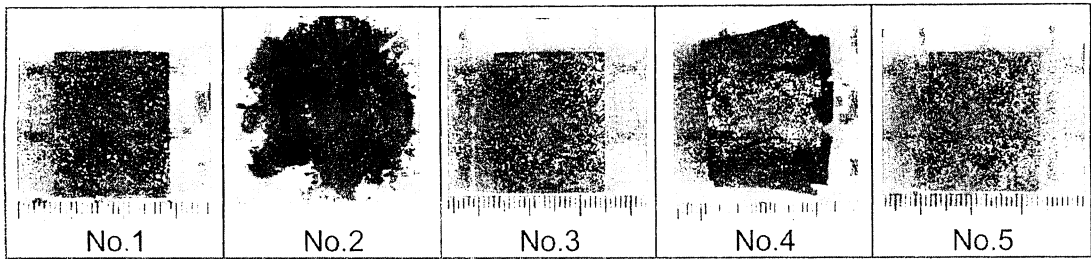


Fig. 7 Hydration test results of the MgO-C brick samples.

thickness of No. 2 with 3% Al powder was almost equal to that of No. 3 with 3% Al_4SiC_4 and the thickness of No. 4 with Al and Si in the same mole ratio as Al_4SiC_4 was almost equal to that of No. 5 with 5.1% Al_4SiC_4 proving that the anti oxidation effect of Al_4SiC_4 is equal to that of Al powder and the mixture of Al powder and Si powder.

Gray bars show the thickness of decarburized layer when each heat treated-body (1400°C , 3 h reducing atmosphere) was heated rapidly at 1400°C in an oxidizing atmosphere. The decarburized thickness of No. 3 and 5 with added Al_4SiC_4 was almost equal to that of No. 2 and 4 with added metallic Al powder.

Figure 7 shows photos of bodies heated at 1400°C for 3 h in reducing atmosphere and left for 2 weeks in a room in ambient conditions. No. 2 with only metallic Al powder swelled, collapsed, came to pieces and had no trace of the original form. No. 4 with metallic Al and Si swelled, cracked and lost its structural strength. No. 3 and 5 with added Al_4SiC_4 did not swell or crack and retained their same sound structure as did No. 1. It is assumed that the reason why No. 3 and 5 had excellent resistance against hydration even though the Al_4SiC_4 was heated at high temperatures is that the added Al_4SiC_4 did not change to Al_4C_3 and AlN (see Fig. 5) which easily reacts with H_2O .

4. Discussion

The first discussion is on the stability of Al_4SiC_4 under low temperature conditions.

As shown in Figs. 2-5, the addition of Al_4SiC_4 to the experimental MgO-C brick brought about densification and an increase in strength and mass accompanying the reaction of Al_4SiC_4 changing to oxides and SiC at 1000°C and above. As Fig. 1 shows, according to equilibrium theory Al_4SiC_4 is stable in the region higher than 1106°C and it decomposes to Al_4C_3 and SiC below 1106°C . But, as Fig. 5 shows, Al_4SiC_4 exists in the heat treated-bodies No. 3 and 5 heated at 800 and 1000°C . This fact points out that Al_4SiC_4 exists as a metastable phase because it decomposes slowly in the low temperature region.

The second discussion is on the reaction at high temperatures. In the case of reactions in carbon-containing-bricks, it is important to consider gases in pores. The surface of a carbon-containing-brick laid on the inner wall of a furnace operated in ambient atmosphere is generally exposed to air, but the inside of the brick is filled with CO when the temperature of the brick is higher than 1000°C . Furthermore, the CO pressure is nearly the same as

atmospheric (about 0.1 MPa)⁷⁾, so the environmental condition inside the brick consists of a CO gas phase at about 0.1 MPa, partial pressure and a solid phase of carbon. Therefore, Al_4SiC_4 existing in this environmental condition reacts mainly with CO through a solid phase - gas phase reaction. It can be considered that the environmental conditions for the experimental MgO-C bricks buried in graphite powder are the same as the above mentioned conditions. The relation between the temperature and the stable condensation phase in this case calculated using the Gibbs' free energy can be described as Fig. 8⁸⁾ where the horizontal axis is the dimensionless partial pressure of CO normalized by dividing an actual partial pressure by 0.1 MPa being the pressure of the normal state, STP (0°C , 1 bar). Figure 8 shows that the condensation phase, $[\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13} \text{ (mullite)} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{C}]$, is stable in the domain lower than 1560°C , and that Al_4SiC_4 transforms to the stable condensation phases at temperatures experienced by the experimental MgO-C bricks.

Figure 5 shows that Al_4SiC_4 in the experimental MgO-C bricks starts to change to MgAl_2O_4 (spinel) and SiC at 1200°C . This is the first step of the changes. Spinel and SiC increase, Mg_2SiO_4 (forsterite) starts to form, and at the same time, the oxidation of SiC, one of the second step reactions, proceeds at 1400°C . These reactions are expressed by the equations below showing that as the oxidation-reduction reaction between Al_4SiC_4 and CO progresses in MgO-C brick an oxide, carbide and C are formed. It is assumed that the oxide reacts immediately with MgO in MgO-C brick to form a complex oxide.

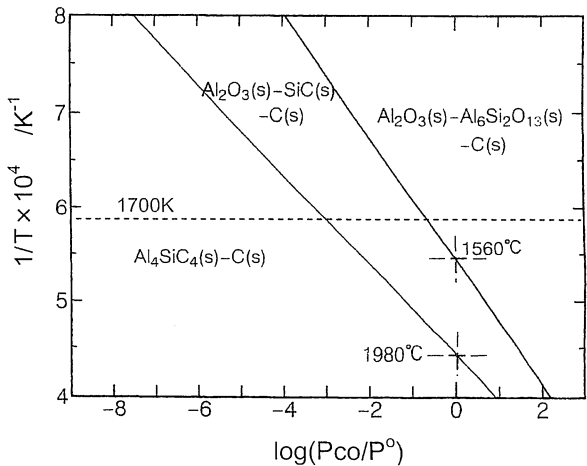
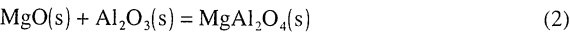
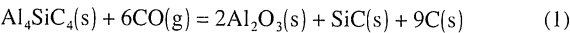
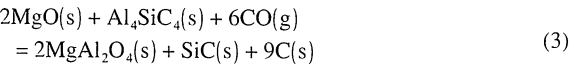


Fig. 8 Stability domains of condensed phases in Al-Si-C-O system ($P^0 = 0.1 \text{ MPa}$).

The first step reaction:

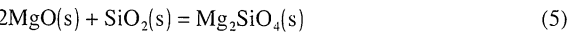
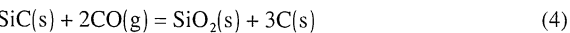


Total of Eq. (1) and (2);



By the way, considering the state at 1700 K shown in Fig. 8, as long as Al_4SiC_4 exists, the dimensionless partial pressure of CO is approximately 10^{-3} and SiC stably coexists. However, the dimensionless partial pressure of CO rises to $10^{-0.7}$ when $Al_4SiC_4(s)$ disappears and the next reactions proceed.

The second step reaction:



Total of Eq. (4) and (5);

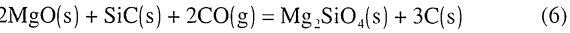


Table 2 giving the calculated changes in the mass and the volume of MgO-C brick by means of each unit reaction, provided that a gas molecule is neglected, shows that both the first and the second step reactions are accompanied by an increase in the mass and volume. It is clear that the contribution of CO(g) producing C(s) to the increase in mass and volume is large. In other words, it is suggested that Eq. (1) and (4) are deeply related to a densification of structure.

The third discussion is on the mechanism of the progress of Eq. (1) - (6) in an MgO-C brick.

Indeed, many kinds of gaseous substances such as Al and Si compounds in addition to CO exist in the above mentions reaction

system and play an important role. Figure 9⁸⁾ shows the equilibrium partial pressures in the Al-Si-C-O system at 1700 K calculated using the Gibbs' free energy. Although there are many kinds of gaseous substances, it is sufficient to select only two gaseous substances, Al(g) and SiO(g) having relatively large partial pressures, for considering the mechanism of the above mentioned reaction system. Both of the partial pressures of Al(g) and SiO(g) change with the partial pressure of CO, and those reach about 10^{-4} in the highest domain, sufficient to influence the progress of the mechanism.

Figure 9 also describes the relation between stable condensation phases and the partial pressure of CO., Namely, the $Al_4SiC_4(s) + C(s)$ phases are stable under 10^{-3} , the $Al_2O_3(s) +$

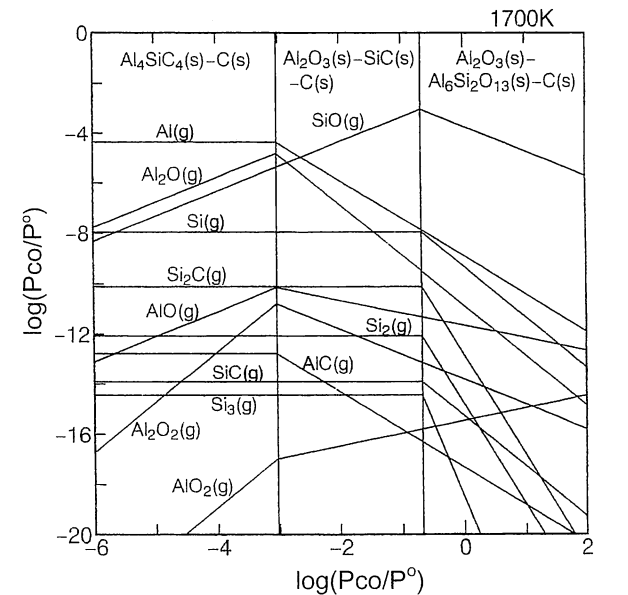
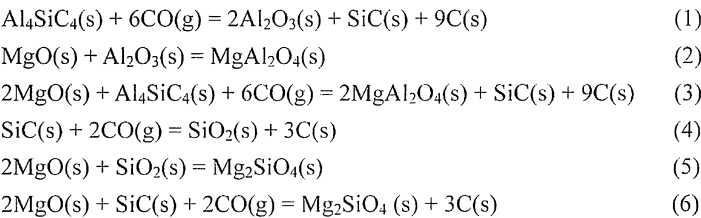


Fig. 9 Equilibrium partial pressures of gases in Al-Si-C-O system (P° = 0.1 MPa).

Table 2 Calculated mass and volume changes of the reactions in the MgO-C brick

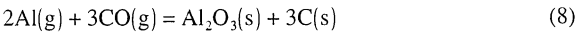
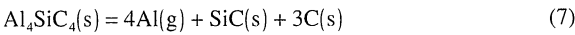
Equation No.	Mass change /%	Volume change /%
1	+ 91.3	+ 199.2
2	0	+ 7.8
3	+ 63.5	+ 137.0
4	+ 139.7	+ 423.4
5	0	− 9.8
6	+ 46.4	+ 136.8

*Following values were used as density [×10³ kg·m⁻³]
Al₄SiC₄(s):3.03 Al₂O₃(s):3.99 SiC(s):3.22 SiO₂(s):2.33
MgAl₂O₄(s):3.58 Mg₂SiO₄(s):3.22 C(s):1.60



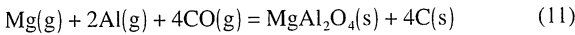
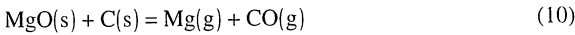
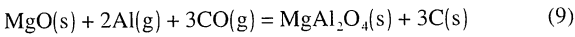
Reaction Mechanism and Effects of Al_4SiC_4 Added to MgO-C Brick

$\text{SiC(s)} + \text{C(s)}$ phases are stable between 10^{-3} - $10^{-0.7}$ and the $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}\text{(s)} + \text{Al}_2\text{O}_3\text{(s)} + \text{C(s)}$ phases are stable over $10^{-0.7}$. Therefore, the partial pressure of CO near the surface of Al_4SiC_4 particles in a MgO-C brick is approximately 10^{-3} , so that it may be assumed that Al vapor of may generate from the surface of Al_4SiC_4 and disperse in the surrounding structure where the partial pressure of Al(g) is low and that of CO is high, since the partial pressure of Al(g) is the highest under this condition. This reaction can be expressed by means of Eq. (7). Al_2O_3 deposits through Eq. (8), when the partial pressure of CO is higher than 10^{-3} . It is assumed that these vaporization and condensation reactions continue near Al_4SiC_4 grains liberating SiC and C.



By the way, Al_2O_3 , an oxidation product of Al_4SiC_4 , was not detected but spinel was detected (see Fig. 5). The reason may be that Al(g) diffused to MgO grains existing apart from Al_4SiC_4 and the reaction of Eq. (9) occurred, or that Mg vapor generated from MgO grains next to Al_4SiC_4 grains caused by the drop of the partial pressure of CO to about 10^{-3} because of the coexistence of Al_2O_3 (see Eq. (10)).

Figure 10⁹⁾ shows the relations among the equilibrium partial pressure of Mg(g) originating in MgO(s) calculated using the Gibbs' free energy, the partial pressure of CO and a temperature. When the partial pressure of CO is 10^{-3} , the vapor pressure of Mg(g) is 10^{-4} at 1200°C and reaches 10^{-1} -1 at 1400 - 1500°C , which is on a level able to influence the reaction. It is assumed that Mg(g) and Al(g) diffuse in the neighboring structure and spinel is formed through Eq. (11) in parts where the partial pressure of CO is high.



It is assumed that Al(g) and Mg(g) diffuse through continuous pores and the partial pressure of CO is also high in continuous pores. In other words, Al(g) and Mg(g) diffuse and condense in all gaps, namely, all of the gaps are filled with spinel and C with the result that the porosity decreases as shown in Fig. 3. Similar to the above, it is assumed that SiO(g) originating in SiC formed through Eq. (7) densifies the structure by diffusing and condensing in gaps. The reaction equations are as below.

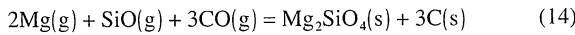
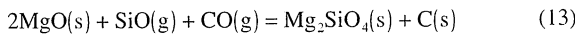
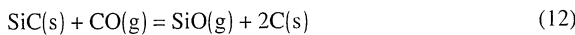


Figure 11 shows the microstructures of hardened body and heat-treated body of the experimental MgO-C brick No. 3 with 3 mass% Al_4SiC_4 . The Al_4SiC_4 particles in the hardened body are observed as fine particles with a high brightness. Those are not observed in the heat treated-body heated at 1500°C , but a reaction product consisting of a lot of extremely fine particles with a low brightness is observed. This reaction product exists among graphite particles or between MgO and graphite particles. The distribution density of the reaction product is clearly larger than that of Al_4SiC_4 in the hardened-body. This fact proves that gases generated from Al_4SiC_4 particles diffused to the surrounding structure and formed the

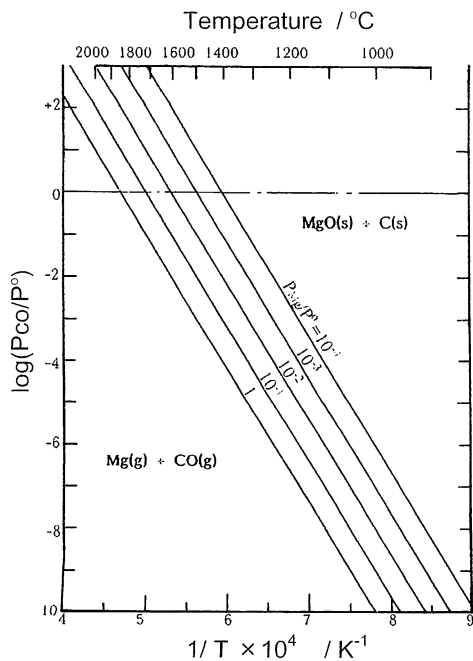


Fig. 10 Equilibrium partial pressures of Mg gas in the Mg-C-O system ($P^0 = 0.1$ MPa).

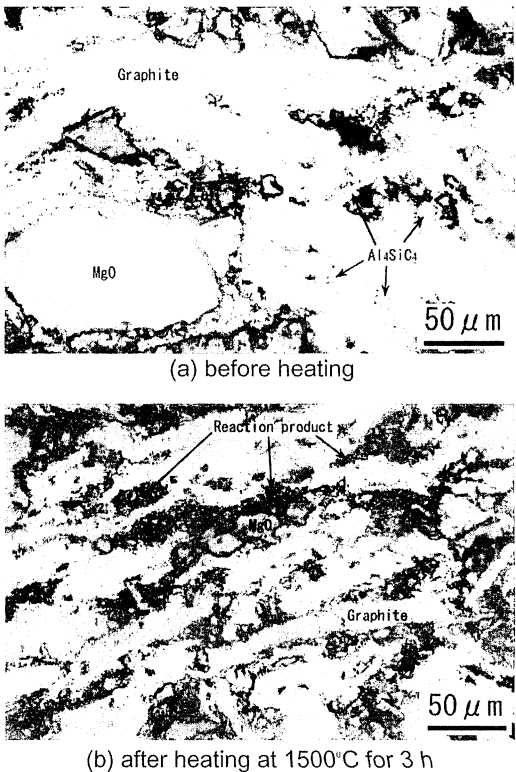


Fig. 11 Microstructures of the MgO-C brick samples with Al_4SiC_4 (No. 3).

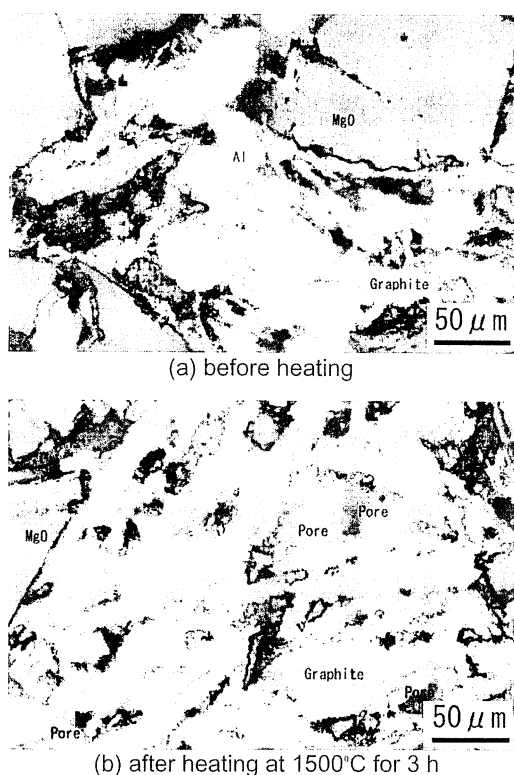


Fig. 12 Microstructures of the MgO-C brick samples with aluminum (No. 2).

reaction product. This fact also agrees with the reaction mechanism mentioned above. Summarizing the above discussion, it is assumed that Al(g), SiO(g) and Mg(g) generated from Al_4SiC_4 and MgO diffused in the pores formed by the thermal decomposition of phenol resin. The extremely fine particles of complex oxides and carbon are formed in the place where the partial pressure of CO is high, and the structure is made dense.

Figure 12 shows microstructures of experimental MgO-C brick No. 2 with 3 mass% of added metallic Al powder (exclusive ratio). There are relatively large holes where metallic Al originally existed in the hardened body in the heat treated-body heated at 1500°C for 3 h. It is already known that metallic Al powder in an MgO-C brick melts at 660°C, a shell of Al_4C_3 forms on the surface of the liquid Al, the shell tears and the liquid Al diffuses out leaving a large pore¹⁰⁾. The formation of large pores by the above mechanism is considered to be a fault in the use of metallic Al since pores make a weak brick structure. Al_4SiC_4 is superior to a metallic Al in this regard since the Al_4SiC_4 does not create pores but rather reaction products deposit in the pores.

5. Conclusions

The results of the investigation on the reaction mechanisms of Al_4SiC_4 as an antioxidant for MgO-C brick and its effects are given below.

- (1) The mass and the strength of MgO-C brick with added Al_4SiC_4 gradually increases and the apparent porosity linearly decreases as the heat treating temperatures rises in the range higher than 1000°C.
- (2) The addition of Al_4SiC_4 results in oxidation resistance almost equal to that of metallic Al addition.
- (3) Al_4SiC_4 gives MgO-C brick a high resistance against hydration, since it does not generate AlN and Al_4C_3 which are easily hydrated.
- (4) Al_4SiC_4 reacts with CO in a MgO-C brick to produce MgAl_2O_4 (Spinel) and SiC at temperatures higher than 1000°C. SiC reacts with CO in a MgO-C brick to produce Mg_2SiO_4 (Forsterite) at temperatures higher than 1200°C. These reactions are accompanied by an increase in mass and volume resulting in a dense structure.
- (5) Al(g) generated from Al_4SiC_4 , SiO(g) from SiC and Mg(g) from MgO diffuse, react and produce a lot of particles in pores remaining from the disappearance of the phenol resin binder. The structure of an MgO-C brick was densified by particles filling in the pores.

Reference

- 1) K. Inoue, S. Mori and A. Yamaguchi: J. Ceram. Soc., Japan, 111 [2] 126-132 (2003).
- 2) K. Inoue, S. Mori and A. Yamaguchi: J. Ceram. Soc., Japan, 111 [5] 348-351 (2003).
- 3) O. Yamamoto, Z. Nakagawa and T. Sasamoto: J. Ceram. Soc., Japan, 112, S1506-S1508 (2004).
- 4) Wills Roger and Goodrich Steve: Ceram. Eng. Sci. Proc., 26 [3] 181-188 (2005).
- 5) Wen, G. W. and Huang, X. X.: J. Eur. Ceram. Soc., 26 [7] 1281-1286 (2006).
- 6) H. Yokokawa, M. Fujishige, S. Ujiie and M. Fokiya: Metal Trans B., 18 [2] 433-444 (1987).
- 7) Akira Yamaguchi: *Taikabutsu*, 35 [7] 365-370 (1983).
- 8) S. Zhang and A. Yamaguchi: J. Ceram. Soc., Japan, 103 [3] 235-239 (1995).
- 9) “Sugutsukaeru Netsurikigaku”, edit., TARJ, p.24 (1990).
- 10) J. Yu and A. Yamaguchi: J. Ceram. Soc. Japan, 101 [4] 475-479 (1993).

Translated from *Taikabutsu* 60 [10] 540-548 (2008)

耐火物の熱伝導率測定方法と幾つかの課題

朝倉秀夫, 山口明良, 林 國郎*

岡山セラミックス技術振興財団 〒705-0021 備前市西片上1406-18

Methods of Thermal Conductivity Measurements for Refractories and Some Problems
Accompanying Their Methods

Hideo Asakura, Akira Yamaguchi and Kunio Hayashi

Okayama Ceramics Research Foundation,

1406-18, Nishikatakami, Bizen-shi, Okayama 705-0021, Japan

1 緒言

耐火物の熱伝導率は、炉壁内部に温度勾配を生じさせ、炉体への各種の影響因子となっている。また、環境面からは、炉壁からの熱損失に関わる特性として重要である。そのため、その測定は、古くから各種の方法で行なわれてきた¹⁾。また、耐火断熱れんがについては、1954年にJIS R 2616 (熱流法) を、1979年にJIS R 2618 (熱線法) を制定している。しかし、耐火物全般を対象としたJIS化は、その必要性が説かれて²⁾ 久しい2007年まで待たなければならなかった。今回、2007年制定のJIS R 2251-1～-3の内容について、耐火物技術協会主催「環境と耐火物研究会」において標題の趣旨で報告せよとの要請を受け本稿を取りまとめた。本稿では、要請の趣旨にそって、新たに制定されたJISを試験測定技術面から紹介し、測定技術的に考慮しなければならない点を述べ、更には新たに検討を要する課題について報告する。また、古くて新しい課題である“耐火物の熱伝導率測定へのレーザフラッシュ法の適用”問題についても測定技術面及び最新の情勢について紹介する。

2 熱伝導率の考え方と主な試験方法 (概論)

熱伝導率の測定方法の考え方については、林の「熱拡散率、及び熱伝導率測定装置」³⁾ の解説が参考になるので引用して紹介する。図1³⁾ は、初期温度 θ_0 (K) に保たれた厚さ L (m)、断面積 A (m²) の平行平板の表面Iが温度 θ_2 (K) に曝されたとしたとき、時間 t (h) 経過と共に表面Iの温度及び平板内の温度分布がどのようになるかを概念的に示したものである。図から判るように、平板内温度は、熱の流れ込みによって図のような温度分布を形成しながら徐々に上昇する。最初の内 ($0 \sim t_4$)、入熱 Q_{in} は、全て平板内に蓄積され、表面IIの温度は、 θ_0 のままで変化しないが、経過時間が t_5 以上になると、平板を通過した熱は、表面IIに達し、表面IIの温度も上昇し始めるが、なお平板内に熱の蓄積が進む。このような過度状態を非定常状態と呼ばれる。

十分に時間が経過して t_n になると、表面Iの温度は、高

温側の温度 θ_2 と等しくなり、均質な平板であれば、その中のどの場所における温度勾配も等しく、表面IIの温度も θ_1 で一定となる。このような状態を定常状態と呼び、入熱 Q_{in} と出熱 Q_{out} は等しくなる。

ここで、熱伝導率を非定常状態で測定する方法を非定常法と呼び、定常状態で測定する方法を定常法と呼ぶ。以下、これら経過時間と代表的な熱伝導率試験方法の関係及び考え方を簡単に記す。

1) 非定常熱線法

この方法は、図1の加熱初期の $0 \sim t_4$ における現象を利

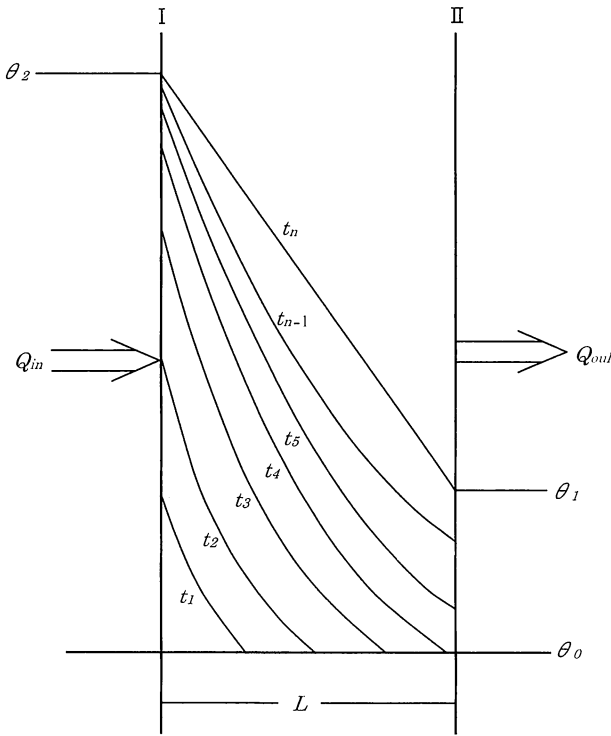


図1 平行平板内の温度分布の時間的变化³⁾

第8回環境と耐火物研究会発表
* 元京都工芸繊維大学

用する。

図1の表面Ⅰに熱線を施し、通電・加熱して非定常状態の初期時間（ $0 \sim t_4$ ）内における試料の温度上昇を測定して熱伝導率を求める方法で、熱線近傍の温度が対数時間（ $\log t$ ）に比例して上昇するのを利用する直交法と、一定距離（15mm）離れた位置での試料の温度上昇から求める平行法とがある。前者の方法は時間 t_a と t_b における温度 θ_a と θ_b を測ることによって、後者では、時間 t とその2倍の時間 $2t$ における上昇温度の比 $\Delta\theta(2t)/\Delta\theta(t)$ に対する理論式の $-E_i \cdot r^2 \cdot (4\alpha t)^{-1}$ [E は熱線の電圧降下（W）、 r は熱線と熱電対の間隔（mm）で、ここでは15mm]を求めることによって、熱拡散率（ α ）がキャンセルされることを利用したもので、非定常法でありながら直接熱伝導率が得られるところに利点がある。

現在、国際的にも国内的にも本方法が標準的な方法となっている。

2) 非定常間接法

この方法は、図1の加熱初期から熱的平衡状態前の $0 \sim t_{n-1}$ における現象を利用する。

この方法では、非定常状態（ $0 \sim t_{n-1}$ ）の表面Ⅰ及び表面Ⅱにおける熱拡散現象を測定して熱拡散率 $\alpha(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$ を求め、熱伝導率 $\lambda(\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$ を熱拡散率、比熱容量 $c(\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$ 及びかさ密度 $\rho(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$ との次の関係式から求める。ここで、単位 W は、 $\text{J} \cdot \text{s}^{-1}$ である。

$$\lambda = \alpha \cdot c \cdot \rho \quad (1)$$

この方法には、周期加熱法、ステップ加熱法、フラッシュ法、定速昇温法などがある。近年広く普及しているレーザフラッシュ法は、図1の $t_5 \sim t_{n-1}$ において熱拡散率を表面Ⅱの温度上昇の時間的変化から求める方法である。

3) 定常熱流法

この方法は、図1の熱的平衡状態が成立した時間 t_n 後における現象を利用する。

熱的平衡状態下で、平板内を単位時間に流れる熱量 Q （W）は、次に示すように断面積 A と温度勾配（ $\theta_2 - \theta_1$ ）・ L^{-1} に比例する。

$$Q = \lambda \cdot A \cdot \frac{\theta_2 - \theta_1}{L} \quad (2)$$

ここで、熱の流れの大きさを決定する比例定数 λ （ $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ）が熱伝導率であるので、熱伝導率 λ は、次のように書き換えられる。

$$\lambda = \frac{Q \cdot L}{A(\theta_2 - \theta_1)} \quad (3)$$

本原理を用いて求めた熱伝導率は、非定常法が各測定温度における値であるのに対して、平面Ⅰの温度（ θ_2 ）と平面Ⅱの温度（ θ_1 ）の平均温度（ $\theta_2 + \theta_1$ ）/2における値と

なる。

3 熱伝導率試験規格

耐火物の熱伝導率試験方法は、各国で規格化が進められ、既に国際規格及び欧州規格（欧州29ヶ国を対象とする地域規格）も含め制定されている。表1に林によってとりまとめられた各国工業規格の一覧⁴⁾（一部改訂）を示す。この表から工業規格としての耐火物の熱伝導率試験方法は、直交装着法（単線法を含む）、平行法及び熱流法の3方法に限定されることが判る。

なお、ファインセラミックスでは、熱伝導率、熱拡散率及び比熱容量に関する表2に示す規格がある。ファインセラミックスの熱伝導率規格の特徴は、レーザフラッシュ法によって熱拡散率を求めた上で式(1)の関係式から熱伝導率を計算によって求めることにある。

以下では、JIS R 2251-1～-3に規定されている熱線法（直交装着法）、熱線法（平行法）及び熱流法と、ファインセラミックスにおいて利用され、耐火物においても今後検討が必要と思われるレーザフラッシュ法の測定方法とその課題について述べる。

4 4種の熱伝導率試験方法とその課題

4・1 JIS R 2251-1 熱線法（直交装着法）

図2に熱線法－直交装着法（以下、直交法と言う）の試験装置概念図を、また、図3・1及び図3・2に炉内における試料と熱線等の配置図を示す。この方法は、DIN規格がオリジナルのようであるが、表1にも見られるように、今では、ISO、EN、ASなど世界各国で広く用いられている。国内では、早くから林らがこの方法の開発・改善を進め、広く普及している。

測定操作は、次の通りである。

- 1) 安定した温度制御が可能な電気炉に図3・1及び図3・2に示す試験片アセンブリーを設置する。ここで、図3・2は、所定のかさ密度の粉体充填体の熱伝導率を測定するものである。
- 2) 電気炉を常温～1250℃の測定温度に保ち、試料内温度変動が5分間で0.05℃以内になるのを待つ（パソコンで検知して測定するシステムが普及している）。
- 3) 温度が安定したなら熱線に一定電流を流し、各測定時間（例えば、1s単位毎）における上昇温度を測定する。表3に熱伝導率に対する標準供給電力量及び最大測定時間を示す。
- 4) このようにして得られた上昇温度と測定時間の関係を、図4〔岡山セラミックス技術振興財団（以下OCC）測定例〕に示すように温度（ θ ）－測定時間（ $\log t$ ）線として現し、 $\theta - \log t$ 線の直線領域を求める。これらは、コンピュータを用いて求めるとよい。

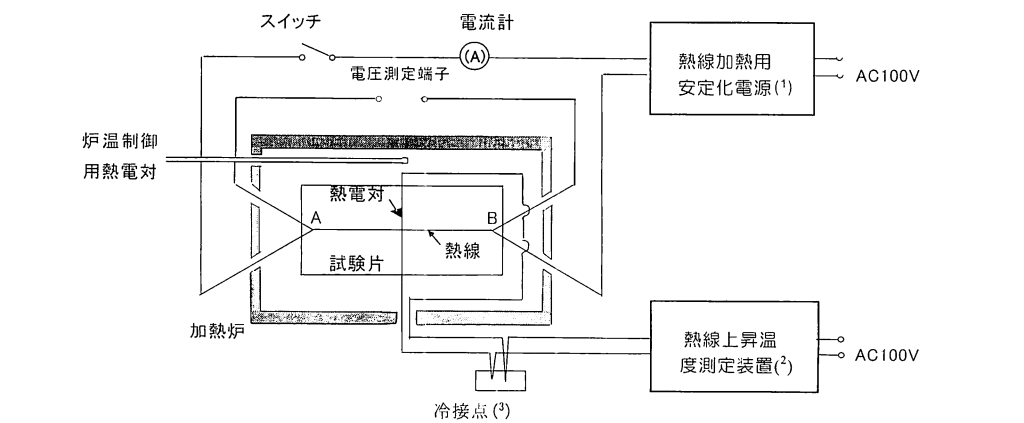
表 1 世界各国における熱伝導率試験方法の工業規格

国	日 本			国 際		欧州連合		ア メ リ カ		ド イ ツ	オ ー ス ト ラ リ ア	
規 格	JIS R 2251-1	JIS R 2251-2	JIS R-2251-3	ISO 8894-1	ISO 8894-2	EN 993-14		ASTM C 201	ASTM C1113	DIN 51046	AS 1774.14	
制定年	2007			1987	2007	2007		1993	1999	1979	1966	
適用材料	定形・不定形耐火物、原材料、粉・粒体、ファイバ、但し導電性材料は除外する	定形・不定形耐火物、原材料、粉・粒体、ファイバ、但し導電性材料は除外する	耐火物、電気伝導性材料も測定可	定形・不定形耐火物、原材料、粉・粒体、但し導電材料やファイバーは除外する	定形・不定形耐火物、原材料、粉・粒体、但し導電材料やファイバーは除外する	定形・不定形耐火物、原材料、粉・粒体、但し導電材料は除外する	定形・不定形耐火物、原材料、粉・粒体、但し導電材料は除外する	耐火物、耐火材料、耐火物、耐火材料、ファイバ、ファイバー	耐火物、耐火材料、耐火物、耐火材料、ファイバ、ファイバー	耐火物、耐火材料、耐火物、耐火材料、ファイバ、ファイバー	耐火物、耐火材料、耐火物、耐火材料、ファイバ、ファイバー	定形・不定形耐火物、原材料、粉・粒体、但し導電材料やファイバーは除外する
測定原理	熱線法	熱線法	熱流法	熱線法	熱線法	熱線法	熱線法	定常法	熱線法	熱線法	定常法	熱線法
測定形式(配線)	十字結線 V字結線	平行配列	—	十字結線	平行配列	十字結線	単線法	平板法	単線法	十字結線	平板法	平行配列
熱線の種類	87%Pt-13%Rh Ni/Cr	87%Pt-13%Rh Ni/Cr	—	Pt/Rh 卑金属線	Pt/Rh 卑金属線	Pt/Rh 卑金属線	Pt/Rh 卑金属線	—	Pt	Pt/Rh	K	Pt/Rh 卑金属線
温度測定法	熱電対	熱電対	シーース熱電対	熱電対	熱電対	熱電対	熱線に100mAの電流を流し、その抵抗変化を換算	熱電対	熱線の抵抗変化を換算	熱電対	熱電対	熱電対
最高測定温度/℃	1250	1250	750	1250	1250	1250	1250	—	1500	1600	上面温度1550	1600
測定範囲/W・m ⁻¹ ・K ⁻¹	10	25	10～60	1.5	25	1.5	15	—	15	2	30	25
測定時間	Δθ=1間に直線性が認められた時間範囲	65秒～20分	—	2～10分	65～2500秒	5～15分	5～15分	—	～10分	2～10分	—	2～10分
熱線の種類	R又はS Ni/Cr	R又はS Ni/Cr	—	Pt/Rh 卑金属線	Pt/Rh 卑金属線	Pt/Rh 卑金属線	Pt/Rh 卑金属線	—	Pt	Pt/Rh	K	Pt/Rh 卑金属線
熱電対の種類	Pt/Rh K	Pt/Rh K	K	Pt/Rh 卑金属線	Pt/Rh 卑金属線	Pt/Rh 卑金属線	Pt/Rh 卑金属線	—	—	Pt/Rh	—	Pt/Rh 卑金属線
供給電源	定電流、定電圧、定電力	定電流、定電圧、定電力	—	定電力	定電力	DCまたはAC定電力、特にACを推奨	1 kHzのAC定電力	—	定電流	定電圧	—	定電力
参考文献								熱物性, 6, 89(1992)		耐火物, 30, 360,46(1978)		

備考：ISO 8894-1は、2010年 5月15日付でPart 1：Hot wire methods (cross-array and resistance thermometer) と改称され改正された。欧州規格には、993-15として平行法があり、ISO 8894-2：2007のベースとなっている。
ASTMでは、C 201をベースに、C 182 (耐熱れんが)、C 202 (耐火れんが)、C 417 (不焼成不定形耐火物)、C 767 (炭素れんが) が規定 [ASTM ANNUAL BOOK SECTION 15.01 (2007)]。

表 2 熱伝導率に関するファインセラミックス関係規格

規格 No.	制定年	規格名称
JIS R 1611	1997	ファインセラミックスのレーザフラッシュ法による熱拡散率・比熱容量・熱伝導率試験方法
JIS R 1650-3	2002	ファインセラミックス熱電材料の測定方法 — 第3部：熱拡散率・比熱容量・熱伝導率
JIS R 1667	2005	長繊維強化セラミックス複合材料のレーザフラッシュ法による熱拡散率測定方法
JIS R 1672	2006	長繊維強化セラミックス複合材料の示差走査熱量法による比熱容量測定方法
ISO 18755	2005	Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) — Determination of thermal diffusivity of monolithic ceramics by laser flash method



注(1) 直流又は交流の定電流、定電圧又は定電力電源のいずれを使用してもよいが、測定中に2%以上の変動がないもの。
(2) 応答速度が0.5 s以上で、0.05 μV又は0.01℃以上の分解能をもつデジタルマルチメータ及びパーソナルコンピュータで構成する。
(3) 内部温度補償回路を備えた温度表示機能をもつデジタルマルチメータを使用する場合は、使用なくても良い。

図 2 直交法による熱伝導率試験装置の例

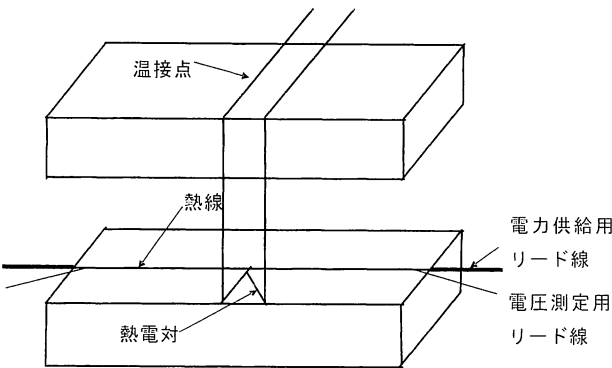


図 3・1 熱電対の逆 V 字形溶接例

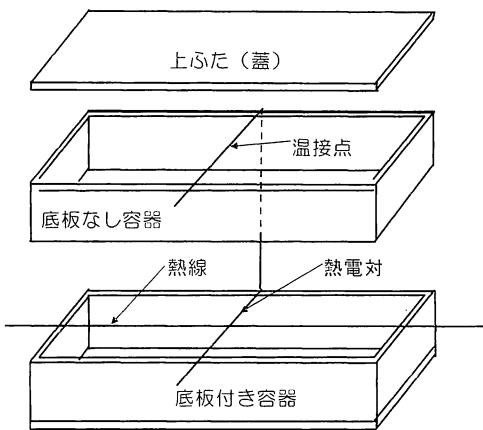


図 3・2 粉・粒状物質測定用耐熱容器の概要図

表 3 熱伝導率に対する標準供給電力量及び最大測定時間

熱伝導率 /W・m ⁻¹ ・K ⁻¹	最大測定時間 /s	適正供給電力 /W・m ⁻¹
2	600	50
4	300	100
6	200	120
8	160	125
10	120	150

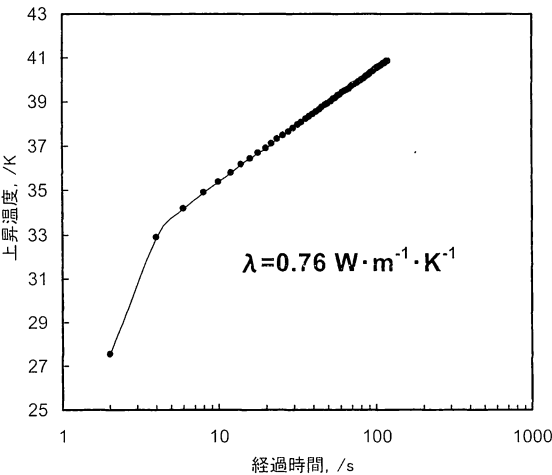


図 4 θ-log t 線の例 (当所測定値例)

5) 得られた直線領域の $\theta - \log t$ 線から、時間 t_a の温度上昇 θ_a と時間 t_b の温度上昇 θ_b を求め、次式から熱伝導率を算出する。

$$\lambda_{\theta} = \frac{I^2 R}{4\pi} \times \frac{\ln \frac{t_b}{t_a}}{\theta_b - \theta_a} \tag{4}$$

ここに、 λ_{θ} : 測定温度 θ における熱伝導率

R : 熱線の電気抵抗値 ($\Omega \cdot m^{-1}$)

I : 熱線に流した電流値 (A)

6) 図 4 の OCC 測定例は、2 秒間隔でデータが収集されている。 $\theta - \log t$ 線の傾きは、最初、急激に立ち上がり、8 秒経過後から安定した傾きとなっている。例えば、12 秒と 120 秒間の $\theta - \log t$ の関係式は $\theta = 30.353 + 2.194 \times \ln(t)$ となり、 $\theta_{12} = 35.8K$ 及び $\theta_{120} = 40.9$ と計算されるので、式 (4) の $t_b \cdot t_a^{-1}$ に 120/12 を代入すると、 $\ln t_b \cdot t_a^{-1} = \ln 10 = 2.303$ となる。式 (4) に電流値 2.31A、電気抵抗 3.94 $\Omega \cdot m^{-1}$ を代入すると次のようになる。

$$\begin{aligned} \lambda_{200} &= \frac{(2.31)^2 \cdot 3.94}{4 \cdot 3.14} \times \frac{2.303}{(40.9 - 35.8)} \\ &= 0.76 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1} \end{aligned}$$

以上の如く熱伝導率の測定は容易に実施できるものの注意しなければならない点もある。図 5 は、高マグネシア材料 (熱伝導率 15 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$) の $\theta - \log t$ 線を示す。図 4 は、電流を流して 100 秒を経過しても $\theta - \log t$ 線に直線関係が成り立っているのに対し、図 5 は、その傾きが、70 秒辺りから急に湾曲している。これは、図 1 の t_5 のように熱が試験片の外部表面に到達したことを示すものと考えられる。表 4 は、林の計算式^{5・6)} から $t_b = 300s$ 及び熱線径 0.3mm における t_5 に達するまでの試料の径方向 (厚み) 及び軸方向 (長さ) 寸法と熱伝導率の関係を求めたものである。この結果から、例えば、230×114×65mm の並形れん

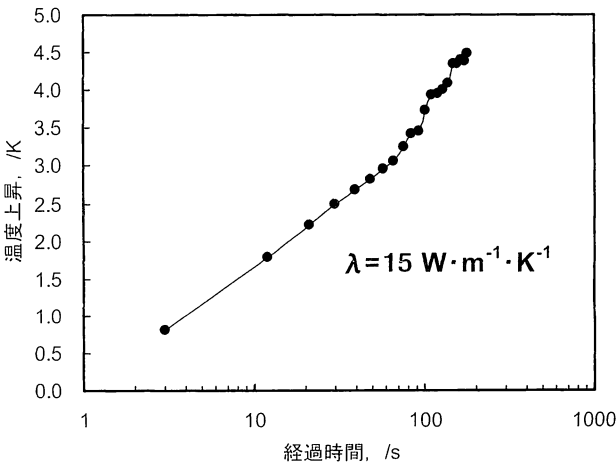


図 5 θ-log t 線の例 (MgO れんが)

表 4 熱伝導率と試料寸法との関係

熱伝導率 / $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	径方向 /mm	軸方向 /mm
0.1	8.5	22
0.5	19	36
1	27	45
2	38	57
3	46	65
4	54	71
5	60	76
7	71	85
10	85	95
15	104	108

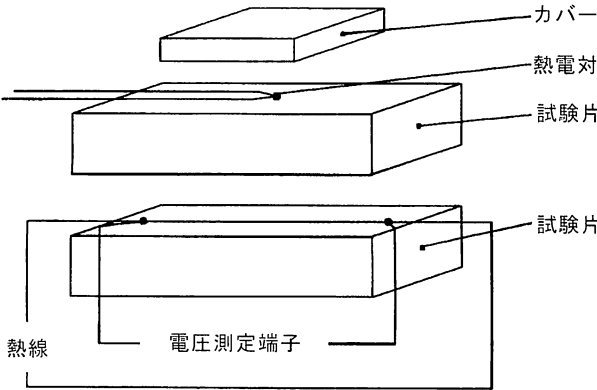


図 6 単線法（抵抗温度計）配線図（ISO/DIS 8894-1）

がを 2 枚重ねで熱伝導率を測定するとすると、長さ方向は、 $15\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ でも問題ないが、径方向は、 $114/2=56\text{mm}$ となり、 $4\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ までが限界と計算される。以上から、図 5 の高熱伝導性材料においては、熱線からの放散熱流が試料表面に早期に到達し、試料外部の熱環境によって $\theta-\log t$ 線が 70 秒以上で湾曲したものと説明される。

このことは、表 3 の最大測定時間を補足するものであり、直交法によって熱伝導率を測定する場合、最大測定時間の遵守が精度確保の面から重要であることを説明している。即ち、高熱伝導率の試料の測定では、測定時間 t_a 及び t_b を短時間としなければならない。

この方法の第 2 の課題は、ASTM C 1113 及び EN 993-14 が採用している単線法（抵抗温度計法）が 2010 年 5 月 15 日付改正の ISO 8894-1 において採用されたことである。この方法は、図 7 に示すように、熱線を交流安定化電流で加熱しながら、同時に直流電流（ここでは、100mA）を流し、熱線の温度上昇に伴って起こる電圧上昇を金属抵抗温度計の原理で上昇温度として測定するものである。この方法は、原理的に直交法と同じでありながら、熱線に熱電対を施さないで良いだけ熱線への白金配線の単純化が図れる。JIS 制定は、例えば、JIS R 2251-1（直交法）の場合、平成 15 年 7 月の作業開始から平成 19 年 2 月の規格制定ま

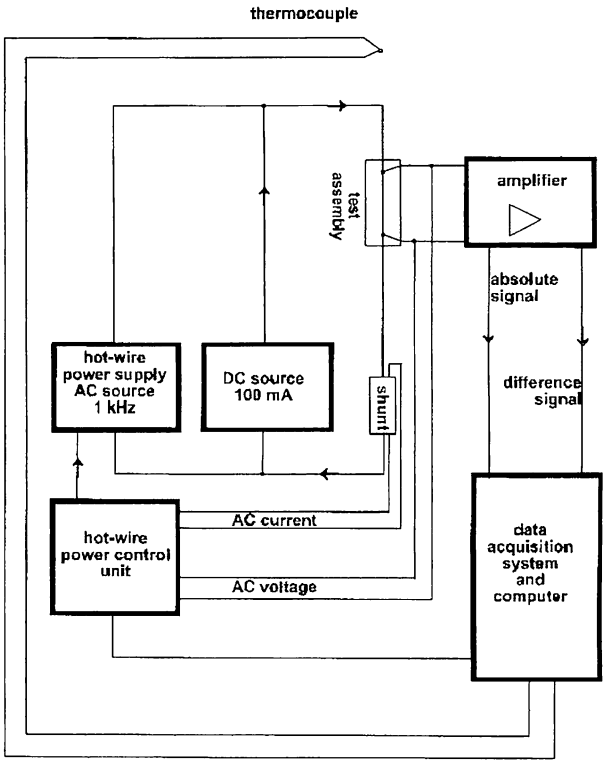


図 7 単線法試験装置の概要（ISO/DIS 8894-1）

で、約 3 年半の時間と労力を要する大作業となる。しかし、本単線法は、米国、欧州、豪州等で広く普及し、今や世界の標準となろうとしている。我が国としても検討して行かなければならないものと思われる。

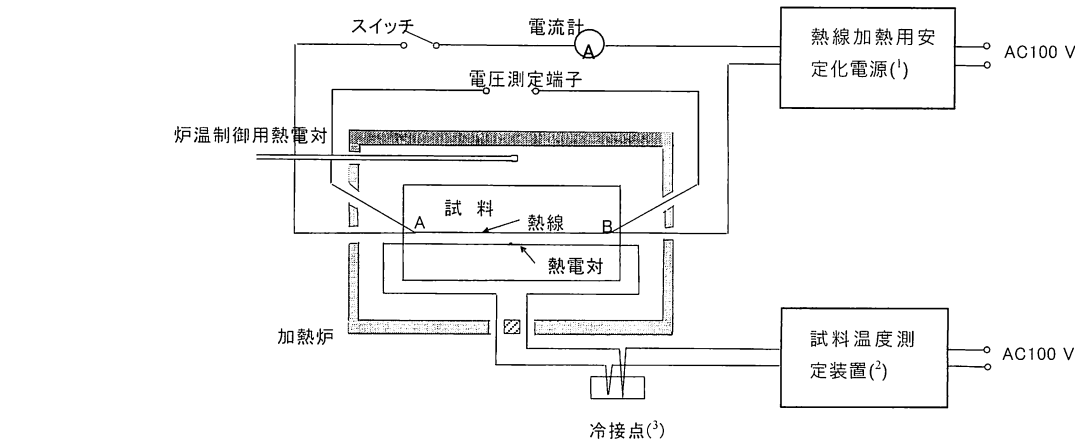
4・2 JIS R 2251-2 熱線法（平行法）

図 8 に熱線法－平行法（以下、平行法と言う）の試験装置概念図を、また、図 9 に炉内における試料と熱線等の配置図を示す。この方法は、BS 規格がオリジナルのようであるが、表 1 にも見られるように、今では、ISO, EN, AS など世界各国で広く用いられている。

平行法に関する国内報告は、少ないようであるが、海外の研究所を訪問すると目にする機会も多い。その理由の一つは、測定範囲が $25\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ と広いことにあるようで、著者も直交法を補完する目的で、装置開発に当たったことがある⁷⁾。現在では、直交法と平行法を併用できる装置もあり、海外製品では、更に単線法も合わせ使用できるものもある。

測定操作は、次の通りである。

- 1) 安定した温度制御が可能な電気炉に図 9（当然ながら、図 3・2 に相当する粒・粉状容器の使用も可能である）に示す試験片アセンブリーを設置する。
- 2) 電気炉を常温～1250℃の測定温度に保ち、試料内温度変動が 5 分間で 0.05℃ 以内になるのを待つ。
- 3) 温度が安定したなら熱線に一定電流を流し、15mm 離



注(1) 直流又は交流の定電流、定電圧又は定電力電源のいずれを使用してもよい。測定中に2%以上の変動がなく、電圧10V、電流8A以上の容量のあるものが必要である。

(2) 時定数が0.5s以上で、0.05μV又は0.01℃以上の感度をもつデジタルマルチメータとパーソナルコンピュータとで構成する。

(3) 内部温度補償回路を備えた温度表示機能をもつデジタルマルチメータを使用する場合は、使用しなくてもよい。

図8 平行法による熱伝導率試験装置の例

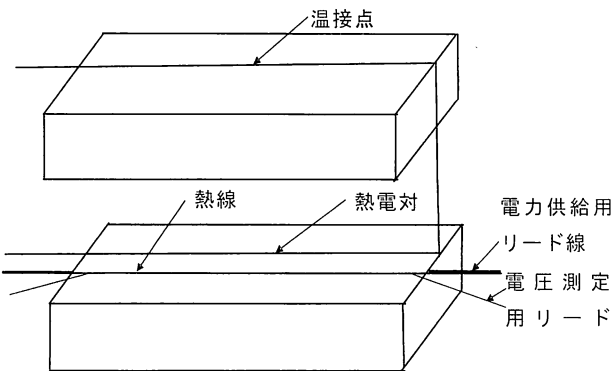


図9 平行法の配線例

表5 熱伝導率に対する最大測定時間及び適正供給電力量

熱伝導率 /W・m ⁻¹ ・K ⁻¹	最大測定時間 /s	適正供給電力 /W・m ⁻¹
0.1	1 200	—
0.4	1 200	—
1	900	15
2	450	30
4	350	60
8	190	12
16	100	240
25	65	375

れた熱電対で経過各時間（例えば、1s単位毎）における上昇温度を測定する。表5に熱伝導率に対する最大測定時間及び適正供給電力量を示す。

4) 各測定温度における熱伝導率は、次の式によって求める。

$$\lambda_{\theta} = \frac{EI}{4\pi l} \times \frac{-E_i \left(\frac{-r^2}{4\alpha t} \right)}{\Delta\theta(t)} \tag{5}$$

ここに、 λ_{θ} ：測定温度 θ （℃）における熱伝導率（W・m⁻¹・K⁻¹）

I ：熱線に流した電流値（A）

E ：図8の熱線のA-B間の電圧降下（V）

l ：図8の熱線のA-B間の長さ（m）

$-E_i[-r^2 \cdot (4\alpha t)^{-1}]$ ：指数積分

r ：熱線と測定用熱電対との間隔（m）

α ：熱拡散率（m²・s⁻¹）

t ：熱線加熱時間（s）

$\Delta\theta(t)$ ：時間 t における熱電対で測定された試料の上昇温度（℃）

$-E_i[-r^2 \cdot (4\alpha t)^{-1}]$ の値は、時間 t とその2倍の時間 $2t$ における上昇温度の比 $\Delta\theta(2t) \cdot \Delta\theta(t)^{-1}$ に対応する値が表として示されているので読み取る。この式で求める熱伝導率は、 $\Delta\theta(2t) \cdot \Delta\theta(t)^{-1}$ が1.5から2.4の間で計算されたものが最も信頼性のある値である。

表6は、JIS R 2251-2に示されている測定例である。ISO 8894-2：2007 Annex Aでは、より詳しい実施例の表と図（図10）が示されている。

即ち、表6での熱伝導率は、測定時間18秒～120秒間の熱伝導率の平均値である15.5W・m⁻¹・K⁻¹と計算される。また、図10では、測定時間40秒～300秒間の熱伝導率の平均値として5.92W・m⁻¹・K⁻¹が計算される。

平行法も当然ながら、試料厚みの関係は、直交法と同様であり、最大測定時間も熱伝導率の高低で決定される。このことは、上記実施例でも分かる通りであり、測定に当た

表 6 平行法非定常熱線法による熱伝導率算出例

時間 t /s	$\Delta\theta(t)$		$\frac{\Delta\theta(2t)}{\Delta\theta(t)}$	$-E_i\left(\frac{-r^2}{4\alpha t}\right)$	熱伝導率 λ /W・m ⁻¹ ・K ⁻¹	平均値 λ /W・m ⁻¹ ・K ⁻¹
	/μV	/K				
6	0.55	0.054	4.46	0.049 6	13.2	15.5
12	2.47	0.241	2.46	0.243 4	14.5	
18	4.45	0.434	1.96	0.478 8	15.8	
24	6.08	0.593	1.78	0.652 1	15.7	
30	7.47	0.729	1.69	0.776 4	15.3	
36	8.72	0.851	1.61	0.919 7	15.5	
48	10.82	1.056	1.52	1.135 8	15.4	
60	12.60	1.229	1.46	1.327 4	15.5	
72	14.05	1.371				
96	16.47	1.607				
120	18.40	1.795				

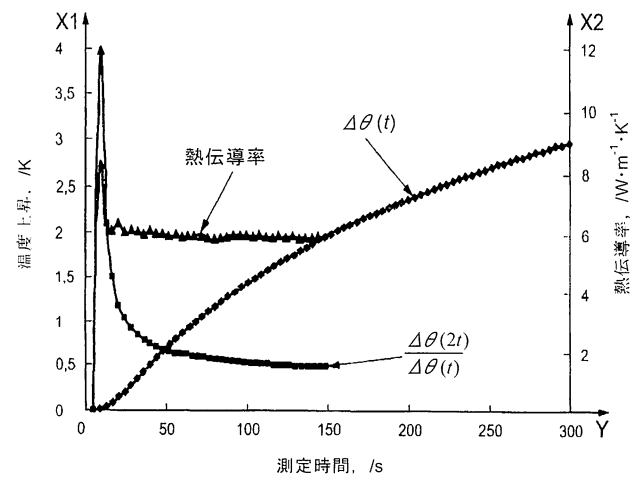


図10 平行法による測定結果取りまとめ例

1を除いて同じプログラムによって算出された)。この結果から、①同じ方法内において試験所間で0.3～0.4 W・m⁻¹・K⁻¹の幅の広がり認められる。②直交法と平行法間の測定結果に偏りが認められ、直交法値>平行法値の傾向が窺われる。以上から、直交法及び平行法によって得られる熱伝導率値は、化学分析のRSD<0.5%のような高精度のものでなく、所間差でRSD>±10～20%、直交法と平行法間でも同程度の幅を持つものと言える。なお、OCCでの単純繰り返し値は、RSDで1～数%以内と非常に良いので、このような大きな差は、装置間、試験片測定アセンブリー作製技術(特に熱線と熱電対の試料への設置技術)などによるところが大きいものと考えられる。

4・3 JIS R 2251-3 熱流法

図12にJIS R 2251-3で規定する熱流法試験装置の概要図、図13に熱伝導率測定系の詳細図及び図14に試験片の形状及び寸法を示す。この装置は、国内の同業関連試験所に少なくとも5台以上稼働していることから採用された。

っては留意する必要がある。
図11は、粘土質れんがについて実施された直交法⁸⁾と平行法⁹⁾との共同実験結果を示す(平行法の計算は、L7-

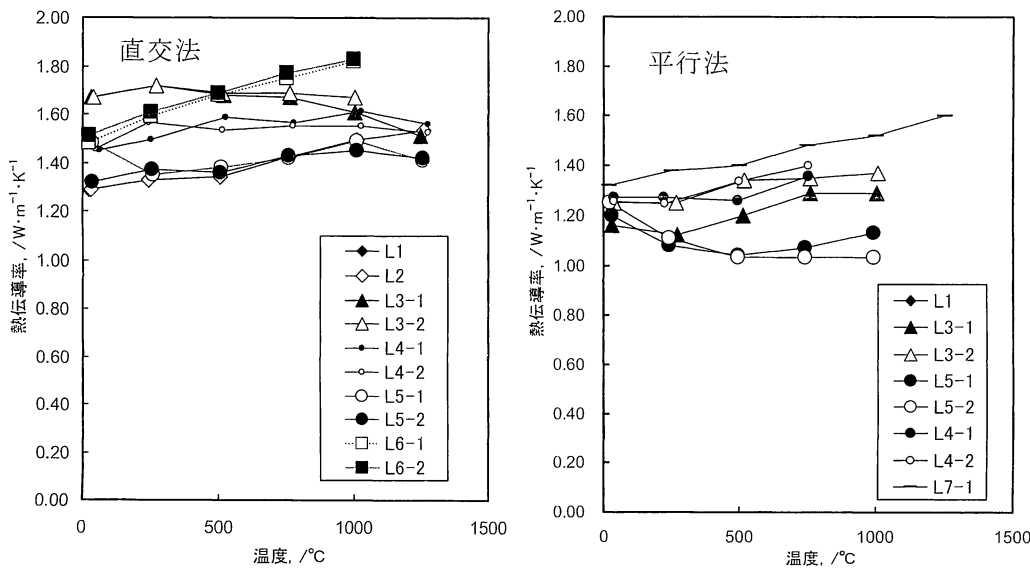


図11 共同実験結果(直交法及び平行法による粘土質れんがの測定)

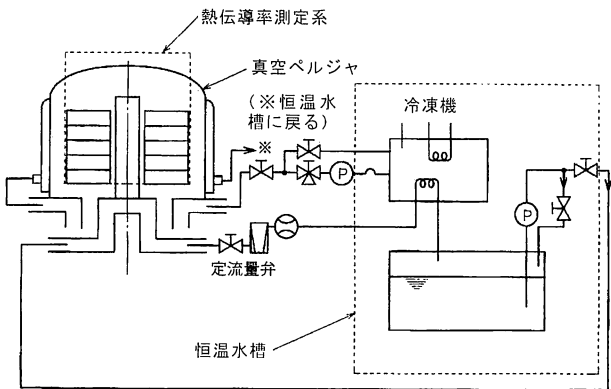


図12 熱流法試験装置の概要図

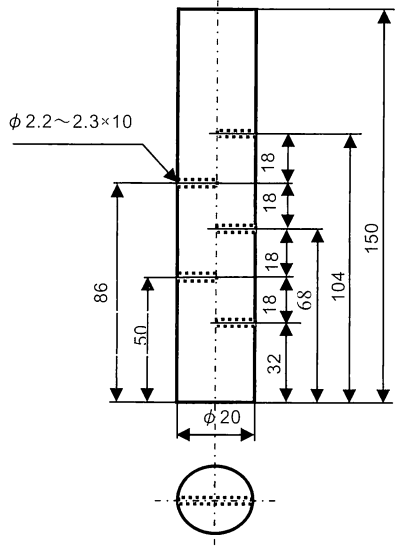


図14 試験片の形状及び寸法

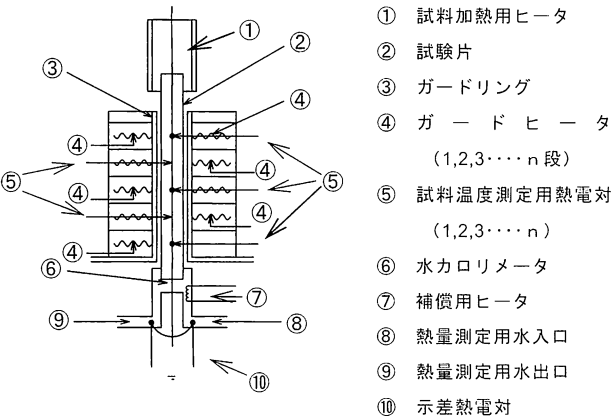


図13 熱伝導率測定系の詳細図

耐火物の熱流法試験装置については、表1でも紹介される ASTM C 201の装置 (図15) があるが、規格制定時において国内で稼動しているものがなかった。しかし、ASTM法の魅力は、並形形状れんが1個を試験片として用いる点で、前述2種の試験法と同様、試験片が大きいことである。一方、JIS熱流法は、 $\phi 20 \times 150\text{mm}$ の棒状試験片に5個の穴を開けた特殊形状試験片を用い、次の通り操作する。

- 1) 試験片を図13のように、試験片の中心軸が試料加熱用ヒータ①と水カロリメータ⑥の中心軸と一致するよう

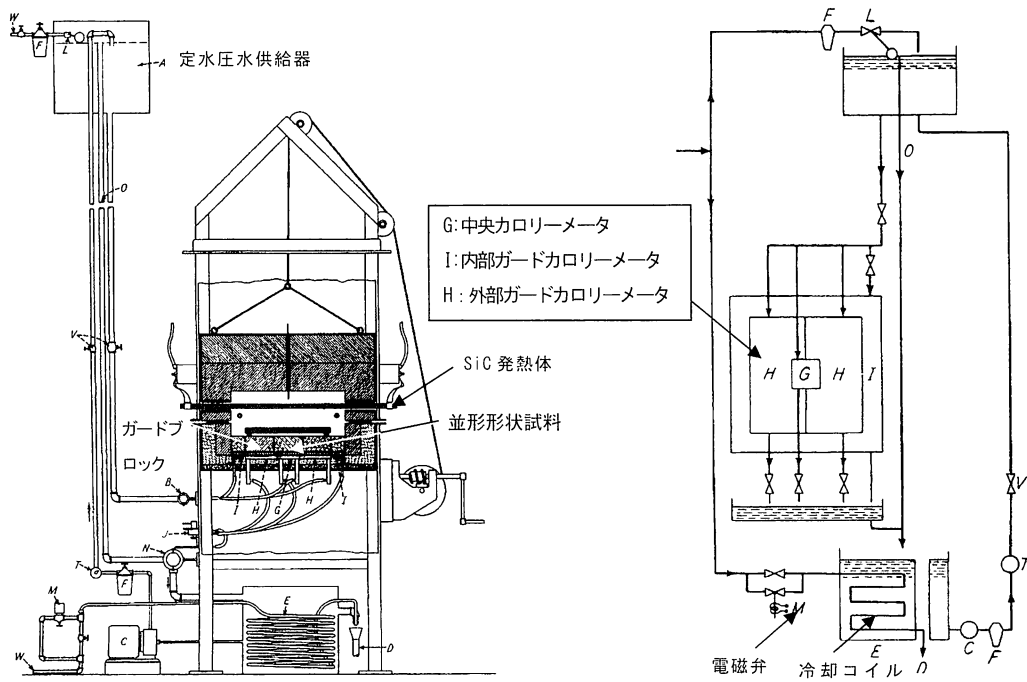


図15 ASTM C 201熱流法試験装置概要図

- に設置し、試験片の各測温用孔にシース形熱電対を装着する。
- 2) 水カロリーメータ⑥に一定量（例えば、 $400 \pm 1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ）の熱量測定用水を流す。
 - 3) 試験片加熱用ヒータに電流を流し、試験片の上下面の温度が所定の温度に達したなら、更に30分以上その状態を保ち定常状態にする。
 - 4) 試験片の測温用孔内に挿入した熱電対で試料の各箇所の温度（ θ_i ）を測定する。
 - 5) 微小電位差計（感度 $1 \times 10^{-6} \text{ V}$ 程度のものを用いる）の数値を読み取り、水カロリーメータ⑥の熱量測定用水入口⑧と熱量測定用水出口⑨との温度差を求める。
 - 6) 補償用ヒータ⑦に一定電力 P (W)（例えば、3V - 1.8A）を加え、微小電位差計の数値を読み取り、熱量測定用水入口⑧と熱量測定用水出口⑨との温度差を求める。
 - 7) 各測定温度における熱伝導率は、次の式によって求める。

$$\lambda_{\theta_{i-1}} = \frac{PL}{A} \times \frac{T_1}{(T_2 - T_1)(t_{i-1} - t_i)} \quad (6)$$

ここに、 θ_{i-1} ：高温側から $i-1$ 番目の測定温度（ t_{i-1} と t_i との平均温度）（℃）

$\lambda_{\theta_{i-1}}$ ：試料の高温側から $i-1$ 番目の測定温度における熱伝導率（ $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ）

t_{i-1} ：試料の高温側から $i-1$ 番目の測温孔内の温度（℃）

t_i ：試料の高温側から i 番目の測温孔内の温度（℃）

P ：補償用ヒータへの供給電力（W）

L ：試料の各測温孔間の距離（m）

A ：試料の断面積（ m^2 ）

T_1 ：5）によって得られた温度差（℃）

T_2 ：6）によって得られた温度差（℃）

図16は、この方法を評価するために熱伝導率既知のステンレス棒を用いて熱伝導率を測定した結果である。また、同時にレーザフラッシュ法によっても測定された。結果を見ると、用いた試験装置が同じメーカーの同型機種であること、また試料自体が均質であり、且つ、共通試料として加工した試験片を配布したこともあり、所間差が比較的小さかった。また、熱流法とレーザフラッシュ法間の結果が良く一致した。

この熱流法の特徴及び問題点を整理すると次の通りである。

- ①導電性試料に適用できる。このことは、直交法及び平行法が原理的に導電性の炭素及び炭化けい素含有耐火物及

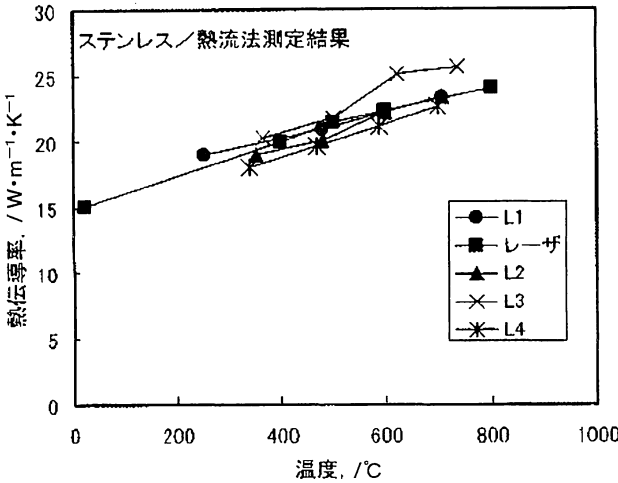


図16 熱流法による共同実験結果

び熱間で導電体となるジルコニアに適用できないのに対して、この方法は、この問題を計測の遅れを問題としない定常法の特徴を活かし、シース熱電対を用いることで解決している。

- ②ASTM法と異なり、一度の測定で4段階の温度における熱伝導率が測定できる。熱流法は、定常法であるので二つの測定点間に流れる熱量から熱伝導率が求められる。そのため、測定温度は、二つの測定点間の平均温度をとり、求められる熱伝導率は、その測定温度におけるものとする。各測温孔内の温度を高温側から $t_1, t_2 \dots t_5$ とすると、測定温度 θ_i は、 $5 - 1 = 4$ 個得られる。

- ③この規格の装置では、試料加熱ヒータが試験片先端を 1000°C 以上に加熱することができないため、測定上限が 800°C と低い（第一と第二の測定点の平均温度を 800°C 以上にできない）。

- ④試験片の形状が複雑なため、試料加工に時間を要する。

- ⑤試験片径が $\phi 20 \text{ mm}$ と小さく、また測定点間間隔も 18 mm と狭いため、大きな粒子を含む試料への適用には、留意する必要がある。

- ⑥定常法熱伝導率の測定温度は、二点の平均温度で現される。そのため、ステンレスと異なり、温度と共に熱伝導率が二次曲線的に増減するような試料においては、厳密には、定常法と非定常法のデータは異なると考えなければならない。

4・4 レーザフラッシュ法

上述の直交法、平行法及び熱流法と異なり、レーザフラッシュ法では、2・2）で述べたように直接熱伝導率が測定されるのではなく、試験片表面にレーザパルス照射したときの試験片裏面の温度上昇曲線から熱拡散率と比熱容量を求め、式(1)の関係式から熱伝導率を計算によって求めている。また、表2に示すように耐火物と同じ不均質材料

である長繊維強化セラミックス複合材料では、レーザフラッシュ法には熱拡散率測定に役割だけを与え、比熱容量は、別に示差走査熱量計（DSC）で測るようにしている。以下では、レーザフラッシュ法による熱拡散率と比熱容量の測定について述べ、本法の耐火物への適用に関する課題を考えて見る。

1) 熱拡散率

図17にJIS R 1667の熱拡散率測定装置としてのレーザフラッシュ装置の構成図を示す。測定操作は、次のように行う（比熱容量測定も兼ねる）。

- ①平滑な面の試験片（例えば、φ10×3 mm）を作り、厚さ（1 μmまで正確に）、直径、質量（0.1mgまで正確に）を測定・記録する。
- ②試験片全面に、炭素微粒子入りスプレーを吹き付け（蒸着などでもよい）薄く均一な黒化膜を形成させる。
- ③試験片ホルダーに試験片を入れ、図17の装置に装着し、雰囲気ガスを流し、電気炉を升温し、測定温度まで上げる。
- ④試験片温度が十分安定したなら、試験片の表面に均一な

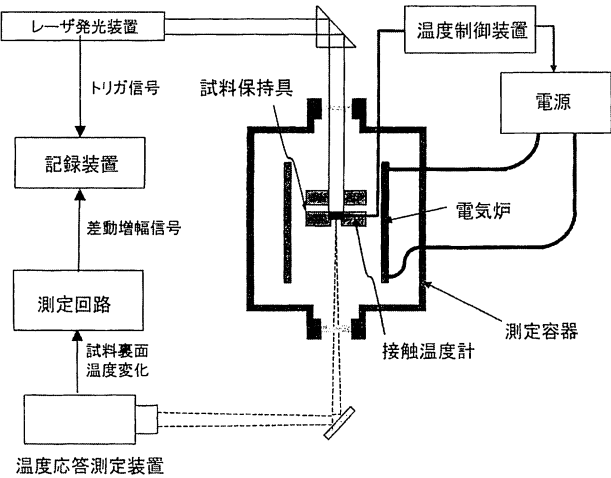


図17 レーザフラッシュ装置の構成図の例

レーザパルスを照射して、試験片裏面温度の時間変化を赤外線検出器で測り、図18に示す温度上昇曲線を求める。

- ⑤測定で得られたハーフタイムから次式によって熱拡散率を求める。

$$\alpha = 0.1388 \times k_{bc} k_m \frac{l^2}{t_{1/2}}$$
 (7)

ここに、 α ：熱拡散率（ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ）
 l ：試料の厚さ（m）
 $t_{1/2}$ ：ハーフタイム（s）
 k_{bc} ：黒化膜に対する補正係数
 k_m ：測定条件に伴う補正計数

通常、耐火物の場合、 k_{bc} 及び k_m の補正は無視できるので、式(7)によって容易に熱拡散率を求めることができる。図19はMgO-Cレンガの室温の温度上昇曲線の例である¹⁰⁾。

2) 比熱容量

比熱容量の測定には、試験片に図20に示すような熱電対を施す必要があり、特に比熱容量と熱拡散率を同時測定する場合には、熱電対と非接触測定位置とが重ならないように配慮が必要である。

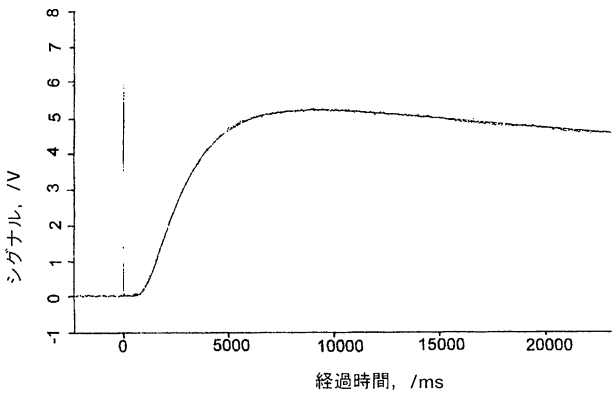


図19 MgO-Cレンガの温度上昇曲線の例¹⁰⁾

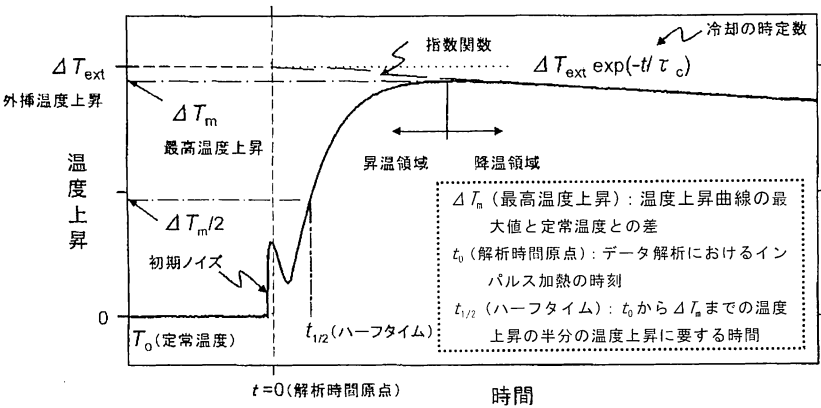


図18 レーザフラッシュ法によって観測される温度上昇曲線

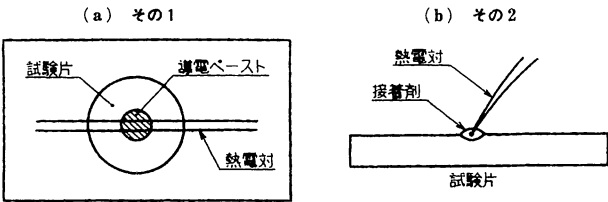


図20 試料への熱電対の接着方法

比熱容量は、図20のように熱電対を施した試験片から得た図18の温度上昇曲線から q （レーザの相対強度）及び ΔT_{ext} （外挿温度上昇）を求め、比熱容量既知の標準物質を同様に測定して得た校正值を用い次式によって求める（室温の場合）。

$$C = \frac{1}{m} \left(\frac{Q}{\Delta T_{\text{ext}}} - C_2 m_2 - C_3 m_3 \right) \tag{8}$$

ここに、 C ：試験片の比熱容量（ $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ）

m ：試験片単独質量（ g ）

Q ：吸収熱量（ J ）

$Q = a + b \cdot q$ （ a, b は、校正值）

C_2 ：受光板の比熱容量（ $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ）

C_3 ：接着剤の比熱容量（ $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ）

m_2 ：受光板の質量（ g ）

m_3 ：測定前の接着剤の質量（ g ）

比熱容量の測定には、DSC法でも標準物質による校正が必要であり、致し方ないとしても、レーザフラッシュ法での熱電対の装着、受光板及び接着剤の補正（JIS R 1611の場合）は、煩雑ばかりでなく測定精度低下要因ともなるので改善が求められる。

3) 熱伝導率

熱伝導率は、2.2)式(1)から熱拡散率、比熱容量及びかさ密度を乗じて計算で求められる。

図21にレーザフラッシュ法によって求められたMgO-Cれんがの熱伝導率測定例¹⁰⁾を示す。

4) レーザフラッシュ法の耐火物熱伝導率測定への適用可能性についての考察

以上のレーザフラッシュ法に関する試験方法は、主にファインセラミックス関連JISを参考にしたものである。少なくとも、レーザフラッシュ法は、ファインセラミックスの熱伝導率測定に欠くことのできない技術として定着しているといえる。以下では、レーザフラッシュ法を耐火物の熱伝導率測定に応用するために求められる技術的課題と最新の動きなどについて述べる。

①試験片形状と熱伝導率：耐火物は、粒を含む異種材料で構成される不均質体である。従って、耐火物の試験片寸法は、これら粒や不均質組織を平均化できるほどに十分に大きいことが求められる。上述の操作で述べた $\phi 10 \times 3 \text{ mm}$ は、この条件を満たすとは考え難い。最近OCCで導入したドイツ製装置では、 $\phi 25.4 \times 10 \text{ mm}$ の試験片が標準的に利用できる。この寸法でも十分とは言えないが、メーカデータとして表7¹⁰⁾がある。

供試試料の履歴等の詳細が判らないが、この結果を見る限りでは、相対標準偏差が1%と他の熱伝導率試験法と比べても良い結果である。

②比熱容量測定技術：上述したように、従来の装置では、熱電対の装着、受光板及び接着剤の補正が必要であった。前述OCC導入装置では、これらが不要となっている。

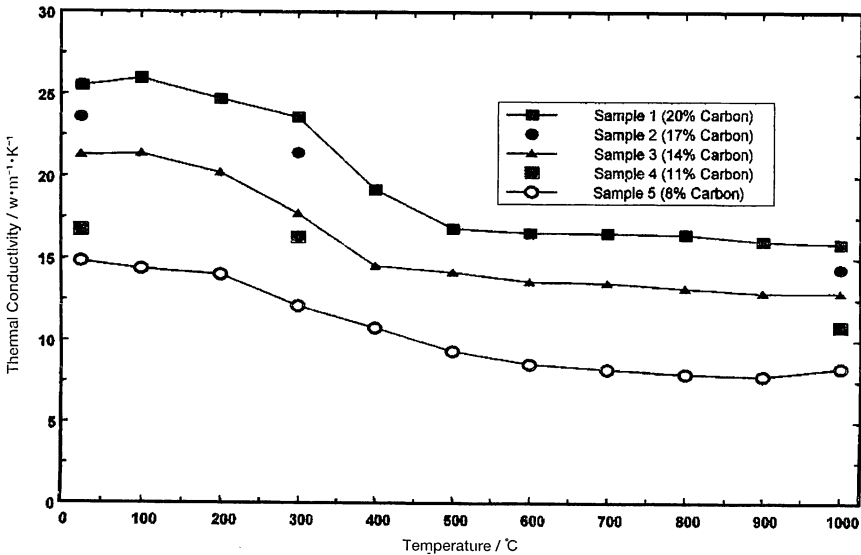


図21 MgO-Cれんが熱伝導率測定結果の例¹⁰⁾

表 7 MgO-Cれんがの測定再現性試験結果¹⁰⁾

項目		厚み /mm	密度 /g・cm ⁻³	熱拡散率 /mm ² ・s ⁻¹	比熱容量 /J・g ⁻¹ ・K ⁻¹	熱伝導率 /W・m ⁻¹ ・K ⁻¹
試験片 No.	x ₁	10.44	2.878	9.95	0.891	25.5
	x ₂	10.43	2.893	9.83	0.879	25.0
	x ₃	10.22	2.908	9.75	0.890	25.2
	x ₄	10.43	2.896	9.70	0.901	25.3
平均値		10.38	2.904	9.81	0.890	25.2
SD		0.107	0.012	0.11	0.009	0.2
RSD /%		1.0	0.4	1.1	1.0	1.0

備考：供試試料から4個の試験片を作り、各々について室温（26℃）で測定した。

表7での値は、あくまでも条件を統一した中での繰返し再現性に過ぎない。比熱容量は、標準物質での校正が必要であり、校正のために使用される幾つかの補正式は、その運用次第で10%以上の差がでることも珍しくない。例えば、耐火物のような不均質物質の校正には、被測定試料と同じ材質の標準物質を利用するなど必要と考えられるが、現状では適切なものがない。すなわち、耐火物の比熱容量測定には、多くの検討が必要と考えられる。長繊維強化セラミックス複合材料で比熱容量の測定においてDSCを使用しているように、耐火物の比熱容量の測定に、DSCを採用することも一つの選択肢かもしれない。また、比熱容量の測定には、DSC以外にも投下法などもあるので検討が必要かもしれない。

③過去の資料の調査と適用可能性の再調査：耐火物に対するレーザフラッシュ法の適用可能性の検討は、7日本セラミックス協会において、1980年代に鈴木先生を委員長とする「省エネルギー型工業窯炉の標準化に関する調査研究会」が7年をかけて実施した調査研究でなされている。この調査研究では、工業窯炉の標準化に当たって、まず、使用する耐火物の熱伝導率の正確な値を知ることが必須条件と考えられ、同一試料を用いて当時存在した測定装置で比較検討が行われた。このとき得られた成果を見直してみたい(現在、資料を入手して調査中である)。とは言え、前述のOCC装置の例を述べるまでもなく、今日では、パーソナルコンピュータの普及などに支えられ測定装置及び測定技術共に大きく進展している。レーザフラッシュ法は、比較的手軽に測定でき、かつ熱流法よりも高い温度域まで測定可能であるので、特に、従来良い試験法が無かった電導性試料への適用に期待が持たれる。

5 結言

2007年、耐火物の熱伝導率のJIS試験方法が制定された。本稿では、その技術面での概要を紹介した。公定法は、試験・測定業務に携わる者にとって、日々の業務の裏付けとして重要である。したがって、今回のJIS R 2251-1～-3の

制定は、試験・測定業務に従事する者にとっての福音になったものと思われる。しかし、今回これらとりまとめを見て、JIS規格について言えば単線法や再現精度の問題、また、新しい課題としてレーザフラッシュ法の検討が残されていることが判った。これら課題についても、今後検討して行く必要があるものと考えられる。

文献

1) 例えば、毛利定男：窯業協会誌, 62〔698〕493-497 (1954).

2) 福井雅夫, 林 國郎：耐火物, 30〔7〕360-364 (1978).

3) 林 國郎：耐火物, 41〔5〕270-279 (1989).

4) 林 國郎：耐火物技術協会標準化委員会（以下、TARJ/SC）第17回物理試験分科会, 資料No.225 (2007).

5) 林 國郎, 西川友三, 上井 勲：窯協, 81〔12〕532-537 (1973).

6) 林 國郎, 西川友三, 上井 勲：窯協, 82〔4〕202-208 (1974).

7) 中務正幸, 朝倉秀夫, 市川健治：耐火物, 49〔11〕651 (1997).

8) 朝倉秀夫：TARJ/SC第6回物理試験分科会, 資料No.53 (2004).

9) 朝倉秀夫：TARJ/SC第6回物理試験分科会, 資料No.54 (2004).

10) ブルカー・エイエックスエス株式会社提供LFA457関連資料.

著者紹介



朝倉秀夫
2005年9月：品川白煉瓦株式会社定年退職
2005年10月～現在：岡山セラミックス技術振興財団, 研究所

朝倉秀夫他 耐火物の熱伝導率測定方法と幾つかの課題



山口良明
1992～2004年 3 月：名古屋工業大学大学
院教授，
2004年 4 月～現在：岡山セラミックス技
術振興財団研究所長
DLM of UNITECR, Academician of the
World Academy of Ceramics



林 國郎
1935年生，1999年3月 京都工芸繊維大
学工芸学部物質工学科を定年退職後，
2007年3月まで奈良大学文学部文化財学
科保存・修復共同研究員，
現在，ラムダテクノ研究所代表

炭素含有耐火物に添加したAl₄O₄Cの作用

星山泰宏，山口明良

岡山セラミックス技術振興財団 〒705-0021 岡山県備前市西片上1406-18

Effects of Al₄O₄C Added to Carbon Containing Refractories

Yasuhiro Hoshiyama and Akira Yamaguchi

Okayama Ceramics Research Foundation, 1406-18 Nishikatakami, Bizen-shi, Okayama 705-0021, Japan

キーワード：炭素含有耐火物，Al₄O₄C，反応，緻密化

1 緒言

MgO-CやAl₂O₃-C等の炭素含有耐火物には炭素の酸化防止を目的として金属Alの添加が行われている。金属Alは高温下で耐火物中の炭素やCOガスと反応して組織を緻密化させるとともに，強度が増大し，耐用改善に重要な役割を果たしている。しかし，反応過程で生成するAl₄C₃が非常に水和しやすく，消化時に耐火物組織を崩壊させるため，水和反応が進むような使用環境（水蒸気存在下で低温に保持）を避ける等，使用上の制約を生じている。また金属Alは水と反応するため，キャストブル耐火物には酸化防止剤として用いることができないという欠点もある。

これらの金属Alの問題を解決できる物質として，Al₄O₄Cが期待されている¹⁻³⁾。Al₄O₄Cはそれ自体が耐水和性に優れ，金属Alと同様の緻密化効果を有しつつ，反応過程でAl₄C₃を生成しないと考えられており¹⁾，金属Alの代わりにAl₄O₄Cを用いることによる炭素含有耐火物やキャストブル耐火物の性能向上が期待されている²⁾。またAl₄O₄Cは金属元素としてAl以外を含まないことから，例えばAl₄SiC₄などと比べてより広い用途に適用できると考えられる。本研究では，実際にAl₄O₄Cを炭素含有耐火物に添加した場合の作用について，MgO-Cれんが⁴⁾，Al₂O₃-Cれんがを対象として検討を行った。

2 Al₄O₄C粉末の作製

実験に使用するAl₄O₄C粉末を次の方法で合成した⁴⁾。原料として，アルミナ粉末，金属アルミニウム粉末，炭素粉末を用いた。アルミナ粉末には純度99.9%で平均粒度0.2 μmのα-Al₂O₃を，金属アルミニウム粉末には純度99.8%で63 μm以下（平均粒度約30 μm）のものを，また炭素粉末には純度99%で75 μm以下の鱗状黒鉛を使用した。各原料を表1に示す割合で配合し，乾式ボールミルで10h混合した後焼成した。焼成には容器型のカーボン炉を用い，原料混合物を黒鉛のつばに入れたものを炉内に設置して行った。真空引きによって炉内の大気を排出した後アルゴンガスを流入させ，加熱期間中はアルゴンガスを1 ℓ・min⁻¹

Table 1 Mixture ratio /mass%

Al ₂ O ₃	0.2 μ m	73.9
Aluminum	-63 μ m	19.6
Flake graphite	-75 μ m	6.5

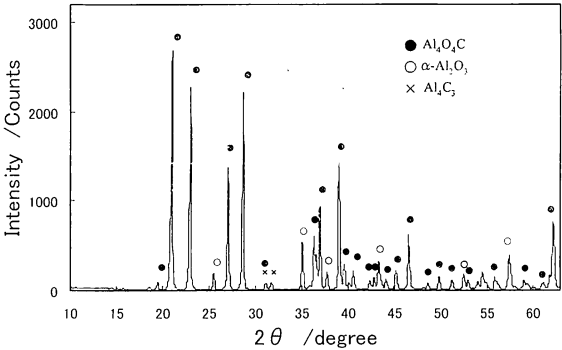


Fig. 1 X-ray powder diffraction pattern of the synthesized Al₄O₄C powder.

流入させた。焼成パターンは，昇温速度10℃・min⁻¹，1700℃で1 h保持した後，炉内で放冷する条件とした。得られた合成物について，粉末X線回折を用いて鉱物組成を同定した結果を図1に示す。この混合物を乾式ボールミルで10h粉碎して50 μm以下（平均粒径約20 μm）の粉末とし，以下の試験に供した。

3 MgO-Cれんがへの適用検討

3・1 MgO-Cれんが試料の作製

MgO-CれんがへのAl₄O₄Cの添加効果の検討は，一般に酸化防止剤として使用されている金属Al添加物と比較しながら行った。表2に作成したれんが試料の構成内容を示す。黒鉛量を5%と15%の2水準とし，酸化防止剤無添加のもの，金属Al粉を添加したもの，およびAl₄O₄C粉を

Table 2 Composition of MgO-C samples /mass%

No.	1	2	3	4	5	6	7	8
Fused MgO	— 1mm		65		60			
	— 75 μm		30		25			
Flake graphite	— 150 μm		5		15			
Al	30 μm		ex.4			ex.4		
Al ₄ O ₄ C	20 μm			ex.4	ex.6.8		ex.4	ex.6.8
Phenol resin			ex.3		ex.4			
Hexamethylenetetramine			ex.0.3		ex.0.4			

添加したものを作製した。No. 4, 8 は、Al元素換算で金属Al添加量 4 mass%と同じモル数となるようにAl₄O₄Cを添加した。

れんが試料は、表 2 の配合物を混合、混練の後、150MPaで一軸加圧成形し、200℃×12hの熱処理を行って作製した。作製したれんが試料について、実炉雰囲気想定した還元焼成を行った後に、重量変化率および物性の測定を行った。還元焼成には大気雰囲気電気炉を用い、れんが試料を黒鉛粉末に埋設した状態で 3 h加熱した。また大気雰囲気中で加熱する方法で、MgO-Cれんが試料の耐酸化性を評価した。酸化テストは大気雰囲気電気炉を用い、炉内にれんが試料（200℃加熱後、約25×25×25mm）を設置した状態で加熱を開始し、昇温速度10℃・min⁻¹、所定の温度で 3 h保持した後に炉内で放冷する条件とした。加熱後の試料を中央部で切断し、断面の酸化層厚みを測定した。

3・2 結果

図 2 に、MgO-Cれんが試料を還元焼成したときの、200℃熱処理後を基準とした重量変化率を示す。800℃焼成による重量減少は、バインダーとして使用したフェノール樹脂の熱分解によるものである。バインダーの熱分解は800℃でほぼ完了するため、それ以上の温度で生じる重量

変化はれんが内での反応を反映したものとなる。金属Alを添加したれんが試料は800℃焼成で既に他のサンプルよりも重量減少が少なく、1000℃へと温度が上昇すると重量は顕著に増大している。Al₄O₄Cを添加したものは1000～1400℃にかけて重量増加が見られ、ともに炭素粉末中で焼成することによって、試料内部で重量増加を伴う反応が進行していることがわかる。

図 3 に還元焼成後の見掛け気孔率を示す。800℃焼成による気孔率の増大は、フェノール樹脂の熱分解によるものである。無添加の試料は800℃以上でも温度の上昇とともに気孔率が増大しているが、金属Alを添加したものは1000℃で気孔率が減少している。これに対してAl₄O₄Cを添加した試料は気孔率の減少が見られず、800℃以上の全温度域において無添加のものより高い気孔率を示している。

Al₄O₄C添加試料は、1000～1400℃にかけて重量増加が見られる（図 2）一方で、気孔率は減少していないことから、重量増加を伴う反応が内部で進行しても組織は緻密化されることがわかる。

図 4 にMgO-Cれんが試料について耐酸化性を評価した結果を示す。試料内部まで全て酸化したものについては酸化層厚みを12.5mmとして表示してある。黒鉛量の違いに

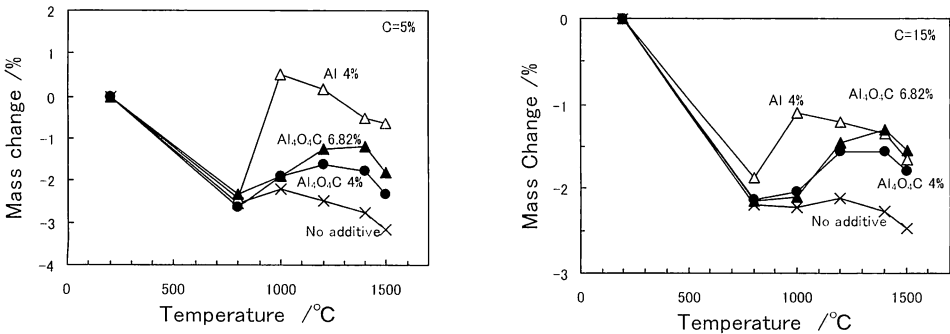


Fig. 2 Mass change of MgO-C samples during heating.

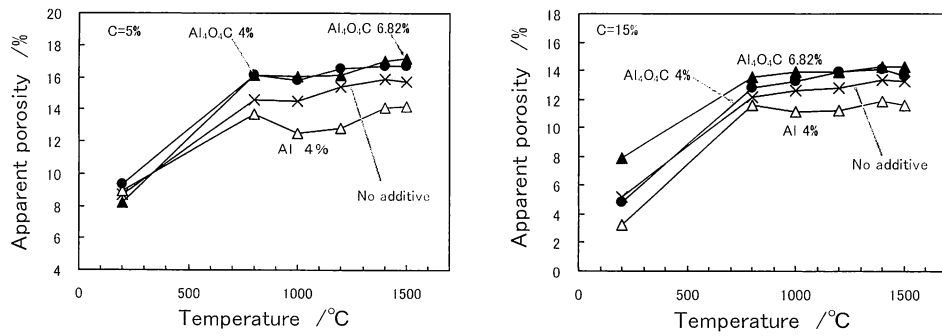


Fig. 3 Apparent porosity of MgO-C samples after heating.

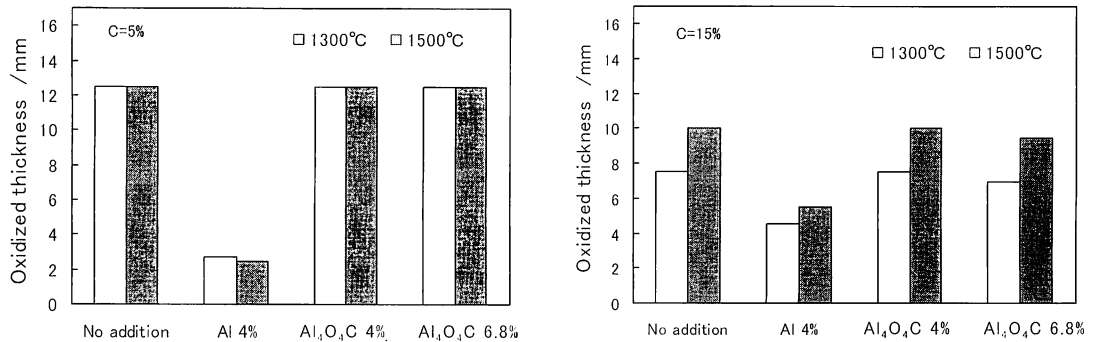


Fig. 4 Oxidation test results of MgO-C samples.

よらず、 $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ を添加した試料は金属Alを添加したものよりも酸化層が厚く、無添加の場合と同等の値を示している。この結果から、 $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ 粉末を4 mass%程度添加してもMgO-Cれんがの耐酸化性は明確には改善されず、その効果は金属Alに比べて小さいことがわかった。

4 Al_2O_3 -Cれんがへの適用検討

前項で述べたように、4 mass%程度の添加量では $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ の添加効果が認められなかったことから、強調実験として Al_2O_3 -C材質に $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ を多量添加した試料を作製し、その作用について再検証した。

4・1 $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ 粉末の水処理

$\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ の多量添加を検討するに当り、合成粉末中にわずかに含まれる Al_4C_3 を事前に水和させて、れんが試料作製時の充填度低下を少なくすることを考え、 $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ 粉末の水処理を試みた。

図1に示した $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ 合成粉末100gと、水100gをビーカー内に入れ、軽く攪拌した後に1週間室内で保持した。その結果、図5に示すように異常膨張が認められ、色調も元の淡い柳色から白色へと変化した。これを110℃で10h乾燥した後に粉末X線回折で結晶相を調査したところ、図6に示すように、 $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ は著しく減少して水酸化アルミニウム $\text{Al}(\text{OH})_3$ が多量に生成していることがわかった。このことから、 $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ 粉末は室温においても長期間水中に保

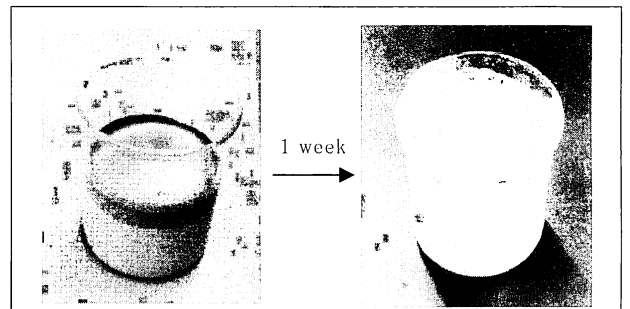


Fig. 5 Swelling of $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ powder in water.

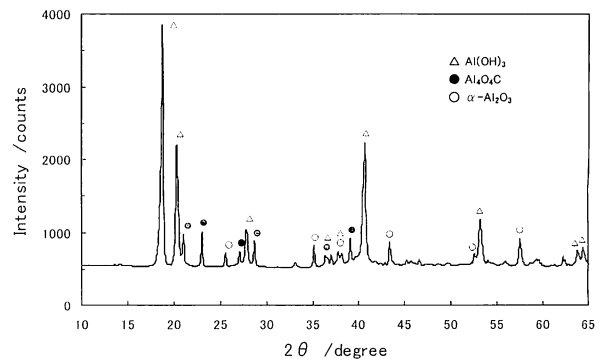


Fig. 6 X-ray powder diffraction pattern of swelled $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ powder.

持すると水和が進行することがわかり、キャストブル耐火物等への適用は困難を伴うことが予想された。

本結果から、 $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ 粉末の水処理は中止し、図1の合成粉末を直接使用してれんが試料を作製することとした。

4・2 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ れんが試料の作製

表3に作製したれんが試料の構成内容を示す。 Al_2O_3 の微粉を全量 $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ 粉末に置換する形で $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ を25mass%配合した試料を作製した。表3の配合物を混合、混練の後、150MPaで一軸加圧成形し、 $200^\circ\text{C} \times 12\text{h}$ の熱処理を行って試料とした。実炉雰囲気を想定した還元焼成を行った後に、重量変化率および物性の測定を行った。還元焼成は大気雰囲気電気炉を用い、れんが試料を黒鉛粉末に埋設した状態で3h加熱した。

4・3 結果

図7に 200°C 加熱後の試料長さとかさ密度を示す。 $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ 粉末を多量添加した試料は膨張して長さが増大し、密度が低くなっていた。この結果は、図5、6に示した $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ 粉末の水和反応と相似しており、フェノール樹脂の熱硬化反応時に発生する水蒸気が、 $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ 粉末の水和、膨張を引き起こした可能性を示唆している。3項で述べた MgO-C れんがでは $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ 添加量が少ないため膨張は認められなかったが、同様の水和反応が進行していることも考えられる。

図8に、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ れんが試料を還元焼成したときの、

Table 3 Composition of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ samples /mass%

No.		9	10	11
Fused Al_2O_3	-1mm	60	60	60
	-75 μm	25	25	
Flake graphite	-150 μm	15		
Al	30 μm		ex.5	
$\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$	20 μm			25
Phenol resin		ex.4		
Hexamethylenetetramine		ex.0.4		

200°C 加熱後を基準とした重量変化率を示す。 800°C 焼成による重量減少は、 MgO-C の場合と同様に、バインダーとして使用したフェノール樹脂の熱分解によるものである。バインダーの熱分解は 800°C でほぼ完了するため、それ以上の温度で生じる重量変化はれんが試料内での反応を反映したものとなる。 $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ および金属Alを添加した試料は 800°C で既に無添加のものより重量減少が少なく、温度が上昇すると重量は顕著に増大している。この結果から、 $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ を添加した試料を炭素粉末中で 1000°C 以上に焼成すると、試料内部で重量増加を伴う反応が進行することがより明確となった。

図9に、還元焼成後の見掛け気孔率を示す。金属Alを添加した試料は、高温域で気孔率が減少して組織が緻密化しているが、 $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ を多量添加した試料では気孔率の低下

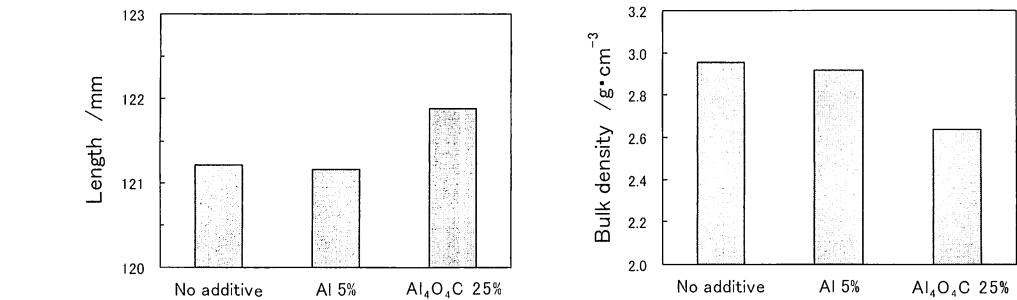


Fig. 7 Sample length and bulk density after heating at 200°C .

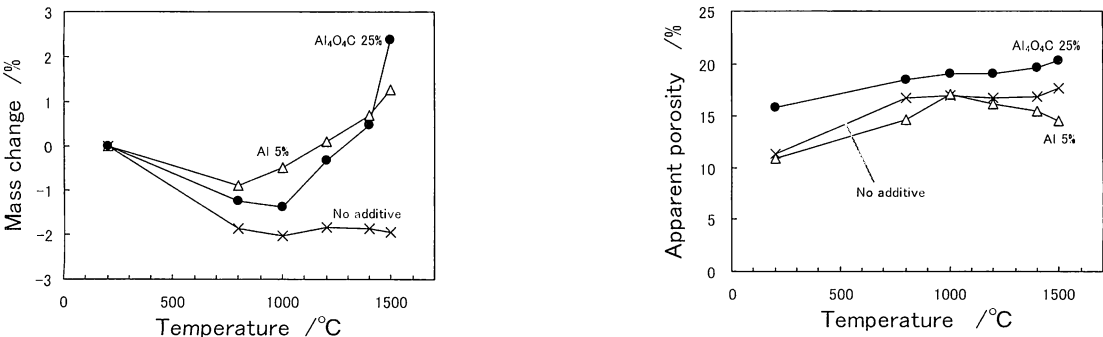


Fig. 8 Mass change of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ samples during heating.

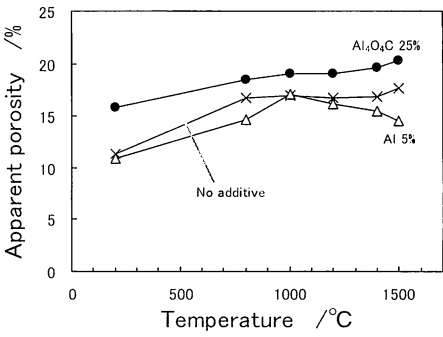


Fig. 9 Apparent porosity of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ samples after heating.

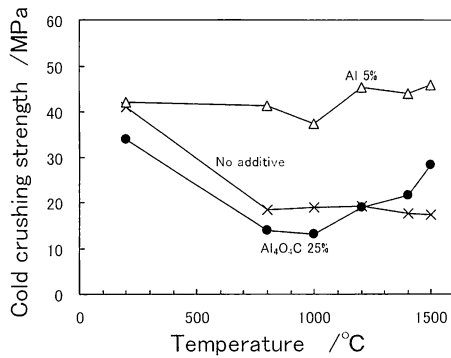


Fig.10 Strength of Al_2O_3 -C samples after heating.

は見られず、緻密化効果は確認できなかった。また、200℃加熱後の時点で密度が低くなった影響を受けて、全温度域で無添加試料よりも高い気孔率を示している。

また還元焼成後の圧縮強さを測定したところ、図10に示すように、 $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ を添加した試料は1200℃以上で強度が増大する傾向が見られるものの、金属Alを添加した試料より低い値を示した。

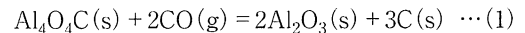
以上の結果より、 Al_2O_3 -Cれんがに $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ 粉末を多量添加した場合には、成形後の200℃加熱で水和によると思われる膨張が発生して高气孔率になるとともに、高温焼成時に $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ の反応が進行しても組織の緻密化効果はほとんど見られず、高气孔率、低強度となることがわかった。この傾向は先述の MgO -Cれんがの検討結果と同様であり、現時点では、炭素含有耐火物への $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ 粉末の添加はその有効性が認められない。

5 考察

炭素含有れんがに添加した $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ は、高温焼成によって重量増加を伴う反応が進行しても、れんが組織は緻密化されなかった。この現象は、耐火物への非酸化物の適用を考える上で重要と思われることから、以下、その原因について考察を加える。

1000℃を超える高温下では炭素含有耐火物の内部は主に CO ガス雰囲気になっており⁵⁾、この場合の $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ の高温反応は(1)式で表されると考えられる¹⁾。気相種である CO

ガスと反応して固相の Al_2O_3 と C とを生成するため、この反応が進行すると重量が増加する。



反応の進行によって耐火物の組織が緻密化されるか否かは、(1)式の体積変化を求めることによって知ることができる。体積変化を算出するには各化合物の密度が必要となるため、ここで合成粉末の真密度を求めることとした。

れんが試料の作製に用いた $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ 粉末を更に微粉砕し、真密度を測定(ガス法)したところ、 $2.86\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ の値を得た。但しこの合成粉末は、図1に示したように α - Al_2O_3 と Al_4C_3 を随伴しているため、より正確を期すために、 α - Al_2O_3 の含有量を10mass%、 Al_4C_3 の含有量を5mass%と仮定して $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ 単味の密度を再計算すると、 $2.76\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ となった。これを用いて(1)式の体積変化を算出した結果、+10.5%の値が得られた(表4)。この値は、参考として表中に併記した金属Alの+122.7%、および、 Al_4SiC_4 の+115.9%に比べて非常に小さいと言える。

過去の研究から、炭素含有耐火物中の金属Alは、高温下で Al_4C_3 や AlN に変化しながら最終的には表4に示す反応が進行して、耐火物組織を緻密化することが知られている⁶⁾。また近年の研究から、 Al_4SiC_4 も優れた緻密化効果を有することが明らかとなっており、そのメカニズムとして、大きな体積膨張を伴う蒸発・凝縮反応によって反応生成物が耐火物組織の空隙を充填するモデルが提唱されている⁷⁾。一方 $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ について考えると、反応に伴う体積増加率が小さいという計算結果は、 CO ガスとの反応によって重量が増大しても、耐火物組織中の空隙を減少させる効果が十分得られないことを示している。仮に(1)式の反応について、蒸発、凝縮を伴って空隙に反応生成物が析出した場合を想定しても、全反応式としての体積増加率が小さいということは、 $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ 粒子が存在していた箇所が逆に空隙になることを意味しており、耐火物の気孔率を減少させる効果が得られないことがわかる。

以上の考察より、 $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ はその化合物の本質的な特性として、炭素含有耐火物の組織を緻密化する効果が小さい

Table 4 Calculation results of volume change by reaction

Reaction formula	Volume change※ /%
$\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}(\text{s}) + 2\text{CO}(\text{g}) = 2\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{C}(\text{s})$	+ 10.5
$2\text{Al}(\text{l}) + 3\text{CO}(\text{g}) = \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{C}(\text{s})$	+ 122.7
$\text{Al}_4\text{SiC}_4(\text{s}) + 6\text{CO}(\text{g}) = 2\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{SiC}(\text{s}) + 9\text{C}(\text{s})$	+ 115.9

※ Calculated with the following density ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)

$\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$:2.76 Al_4SiC_4 :3.00 Al_2O_3 :3.99 Al:2.50 SiC:3.22 C:1.60

と言える。

6 結言

炭素含有耐火物への $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ の適用効果を確認するために、 MgO-C れんが、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ れんがを対象として検討を行った結果、以下の知見を得た。

- (1) $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ 粉末を4～7 mass%程度添加した MgO-C れんがは、1000～1400℃にかけて重量が増加する一方で気孔率は減少しなかった。
- (2) $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ 粉末は長期間水中に保持すると水和が進行した。
- (3) $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ 粉末を多量に添加(25mass%)した $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ れんがにおいて、1000～1400℃にかけて明確な重量増加が見られたが、気孔率は減少しなかった。
- (4) $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ の高温反応における体積変化は+10.5%と見積もられた。

炭素含有耐火物への $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ の添加効果は金属Alと比較して小さいと言えるが、反応過程で Al_4C_3 を生成しないと

いう特徴を有することから、今後この性質を活かした利用法の検討が望まれる。

文献

- 1) S. Zhang, A. Yamaguchi : J. Ceram. Soc. Japan, 104 [5] 393-398 (1996).
- 2) 趙 建立, 林ウエイ, 山口明良, 隠明寺準治, 孫 加林 : 耐火物, 59 [6] 288-295 (2007).
- 3) J. Zhao, W. Lin, A. Yamaguchi, J. Ommyoji, J. Sun : J. Ceram. Soc. Japan, 115 [10] 654-660 (2007).
- 4) 平成20年度文部科学省補助事業成果報告書(特別電源所在県科学技術振興事業補助金), 耐火物を始めとする高温材料の高度化技術の開発, 岡山セラミックス技術振興財団(2009.3) pp.17-24
- 5) 山口明良 : 耐火物, 35 [7] 365-370 (1983).
- 6) 例えば, 山口明良 : 耐火物, 35 [7] 617-622 (1983).
- 7) 星山泰宏, 山口明良, 隠明寺準治 : 耐火物, 61 [10] 548-555 (2009).

MgO-Al₂O₃スピネルの耐スラグ侵食性におよぼすZrO₂添加効果

藤田基成^{*}, 北 基^{**}, 伊賀棒公一^{***}, 崎田真一^{****},
紅野安彦^{***}, 難波徳郎^{***}, 三浦嘉也^{***}, 山口明良

岡山セラミックス技術振興財団 研究所 〒705-0021 備前市西片上1406-18

Effect of ZrO₂ Addition on the Slag Corrosion Resistance of MgO-Al₂O₃ Spinel

Motonari Fujita, Hajime Kita, Koichi Igabo, Shinichi Sakida, Yasuhiko Benino,

Tokuro Nanba, Yoshinari Miura and Akira Yamaguchi

Research Laboratory, Okayama Ceramics Research Foundation

1406-18, Nishikatakami, Bizen-shi, Okayama 705-0021, Japan

Abstract : The changes in the microstructure and slag corrosion resistance of MgO-Al₂O₃ spinel due to the addition of ZrO₂ were investigated. Densification due to ZrO₂ addition was significant at the stoichiometric composition of the spinel (MgO=50mol%). Furthermore, the densification began at lower sintering temperatures along with the ZrO₂ addition, which was confirmed in the sintered bodies containing 2 vol% of ZrO₂. With increasing the relative density of the sintered bodies, the slag corrosion resistance was improved. In the specimens of 2 vol% ZrO₂ addition, the slag corrosion resistance was higher than the ZrO₂-free specimens with similar relative densities. In the case of 10 vol% ZrO₂ addition, however, degradation in slag resistance was observed. It was finally concluded that the improvement in the slag resistance was resulted from the increase in slag viscosity originating in the elution of ZrO₂ component.

Key words : refractories, molten slag, corrosion, microstructure

要 旨 : MgO-Al₂O₃系スピネルにZrO₂を添加することによって、微細構造や耐スラグ侵食性がどのように変化するか検討した。ZrO₂添加による緻密化は、特に量論組成のMgO含有量50mol%で顕著であった。また、ZrO₂添加により緻密化の開始温度が低下し、その効果はZrO₂添加量が2 vol%でも認められた。相対密度の上昇に伴い、熔融スラグによる損耗量は減少する傾向が認められた。ZrO₂添加量が2 vol%の試料では、他の試料と同程度の相対密度であっても損耗量が低くなっていたが、10vol%添加では無添加試料よりわずかに損耗量が大きくなっていた。これより、ZrO₂は熔融スラグに溶出するが、スラグ粘度が上昇することによってスラグの浸潤が抑制されたと結論付けた。

キーワード : 耐火物, 熔融スラグ, 侵食, 微構造

1 緒言

我が国における一般廃棄物の処理量は、平成12年以降漸減傾向にあるが、平成17年度においてやっと5,000万トンを下回った状態で、依然として大量の一般廃棄物が排出されている。一般廃棄物の約8割を焼却処理に頼っており、最終処分場の不足、ダイオキシン類の発生といった問題が深刻化した。これらの問題を解決するために、従来のストーカ方式に代わり、廃棄物を1300℃以上の高温で熔融させる高温熔融処理法が開発された。高温で熔融された廃棄物は、最終的にガラス質の塊状の物質（熔融スラグ）として排出される。廃棄物の減容化により、最終処分場の延命に大きく貢献した。また、熔融スラグは廃棄物中の重金属類を安定に保持し、土壤環境基準を満たすため再資源化も可能であり、歩道タイルや路盤材などに有効利用されている。

しかし、一般廃棄物はNaやK, Caなどのアルカリ、アルカリ土類金属元素を多く含むため、融体は高い塩基性を

有し、熔融中に炉材を激しく侵食する。このため、熔融スラグに対する耐侵食性に優れるAl₂O₃-Cr₂O₃系クロム含有耐火物が多く使用されている。しかし、クロム系耐火物は熔融スラグと反応し、有毒な六価クロムを生成しやすいといったことが問題視されている¹⁾。また、Al₂O₃-Cr₂O₃系耐火物にしてもその耐久性は十分なものではなく、焼却炉の維持経費の多くは炉材の補充に充てられているのが現状である。さらに、近い将来において大量に廃棄されるクロム含有耐火物の処理に膨大な経費が必要となることは明白である。焼却炉を管理するのは多くの場合、地方自治体であり、新たな財政問題にまで発展することが予想される²⁾。

平成22年3月17日受付, 平成23年3月7日受理

^{*} 現在, 黒崎播磨株式会社

^{**} 岡山大学環境理工学部

^{***} 岡山大学大学院環境学研究科

^{****} 岡山大学環境管理センター

このような背景もあり、耐スラグ侵食性に優れたクロムフリー耐火物の開発が急務となっている。

クロムフリー耐火物として、MgO-Al₂O₃系スピネルが注目されている³⁾。スピネルは、Al₂O₃より融点が高く(2135℃)、MgOより熱膨張率が低いため耐熱スポーリング性にも優れ、化学的な安定性も高いという長所を有している。しかし一方で、スピネルは焼結性が悪く、緻密な焼結体を得にくいといった欠点も有している。またクロム含有耐火物と比較すると、熔融スラグに対する耐侵食性が劣るなど、スピネル系耐火物には改善すべき点が多く残されている。

著者らの研究グループでは、MgO-Al₂O₃系スピネルにZrO₂を分散させることにより緻密な焼結体が得られることを報告している⁴⁾。一方、ZrO₂は融点が高く化学的に安定で、製鋼用連铸耐火物やガラス溶解炉用耐火物などとして利用されているが⁵⁾、MgO-Al₂O₃系スピネルの耐スラグ侵食性に対するZrO₂の添加効果に関する報告は見られない。そこで本研究では、優れた耐侵食性を有するとされているZrO₂をMgO-Al₂O₃系スピネルに分散させることで緻密化を促進させることにより、MgO-Al₂O₃系スピネルの耐スラグ侵食性の改善を目指した。緻密性と耐スラグ侵食性の関係性を評価するとともに、塩基性度を指標にした耐火物とスラグとの反応性に基づいて侵食機構を考察した。

2 実験方法

2・1 焼結体の作製

出発原料にはMgO(粒径:0.3 μm, 純度:99.5%), α-Al₂O₃(0.1 μm, 99.5%), ZrO₂(0.5 μm, 99.5%, 単斜晶)を用いた。MgOとAl₂O₃のモル比が30:70, 50:50, 70:30(以下M30, M50, M70と表記)の3種類と、それにZrO₂を添加した焼結体を作製した。ZrO₂は、各原料の体積の合計に対してZrO₂の割合が10vol%となるように添加した。M50については、ZrO₂を2 vol%添加した試料も作製した(M50Zr2などと表記)。エタノール中に所定量に計量した粉末を加え、ボールミル(200rpm)で10h粉碎、混合を行った。混合した粉末分散液をロータリーエバポレーターにより60℃にて減圧乾燥を行い、さらに乾燥機により110℃にて10hの常圧乾燥を行った。こうして得られた粉末を50MPaの一軸加圧後120MPaの静水圧加圧によって5×30×50mmの平板状に成形した。得られた成形体を大気中で昇温速度5℃/minで加熱し1400~1700℃で1h熱処理を施した。

また、比較用としてCr₂O₃含有セラミックスを作製した。Cr₂O₃:Al₂O₃=10:90(mol%)の割合で混合・成形後、Ar雰囲気下で1500℃, 1h焼結させた(以下Cr10と表記)。

アルキメデス法により各焼結体の気孔率、かさ密度を測定し、気相置換法により真密度を測定した。また、かさ密度と真密度の値より相対密度を算出した。X線回折(XRD)測定により結晶相の同定を行い、走査型電子顕微鏡(SEM)により焼結体の破面の組織観察を行った。さらに、X線光電子分光(XPS)測定によりO1s束縛エネルギーにより塩基性度を評価した。XPS測定においては、試料表面をAr⁺を用いて短時間エッチングを行うことにより表面汚染層を除去した後測定を行った。比較のため、原料試薬についてもペレット状に成形し焼結させ(Al₂O₃:1600℃-1h, MgO:1600℃-1h, ZrO₂:700℃-5h, Cr₂O₃:900℃-3h)、同様に測定を行った。

2・2 熔融スラグ浸漬試験

平板状試料からさらに5×7×30mmの試料を切り出した。切り出した試料は回転機構を備えたスラグ侵食試験装置(品川白煉瓦(株)製)に取り付けた。合成スラグは、粉末のAl₂O₃, MgO, Ca(OH)₂, SiO₂, Fe₂O₃, Na₂CO₃, K₂CO₃を原料に用いて、ガス化熔融炉スラグの酸化物組成、SiO₂:CaO:Al₂O₃:Fe₂O₃:MgO:Na₂O:K₂O=43:21:17:8:4:5:2(mass%)となるように混合し、スラグ侵食装置の白金るつぼに入れた。合成スラグの原料粉末を入れた白金るつぼと焼結体から切り出した試料片をセットした炉体を5℃/minの昇温速度で加熱し、炉内が1520℃に到達した後、平板状試料の下部の約12mmを熔融スラグに浸漬させ、5rpmで回転させながら3h浸漬させた。試験後の試料を回転方向に水平な方向に切断し、断面の光学顕微鏡写真から損耗量を求めた。損耗量は、浸漬していない部分の付着物もない部分を基準とし、それに対して内部に損耗した量を求めた。計測位置はスラグラインを0mmとして、浸漬深さ1mm間隔で損耗量を計測し、浸漬深さ8mmまでの損耗量の平均値を求めた。これより深い浸漬部の焼結体形状は試料によって大きく異なり、再現性も認められないため、損耗量の評価には含めなかった。

熔融スラグ面付近の付着スラグと焼結体の界面のSEM観察を行い、エネルギー分散型X線分析装置(EDX)により組成分析を行った。

3 結果と考察

3・1 焼結体のキャラクタリゼーション

図1に1600℃で焼結させた試料の粉末XRDパターンを示す。ZrO₂添加なしの場合、M30ではMgAl₂O₄とAl₂O₃の回折ピークが観測されたのに対して、M50ではMgAl₂O₄のみ、またM70ではMgAl₂O₄とMgOのピークがそれぞれ観測された。MgO-Al₂O₃相図⁶⁾によると、MgAl₂O₄はMgO側には固溶域を持たず、Al₂O₃側にのみ大きな固溶域を有する。しかしM30組成では、MgAl₂O₄の固溶域は1750~

1950℃であり、1600℃では Al_2O_3 は固溶しない。図1の結果は、相図から予想される結果に一致していると言える。

ZrO_2 を添加した場合、いずれの試料も MgAl_2O_4 の回折ピークのシフトは見られず、 MgAl_2O_4 への ZrO_2 の固溶は起こっていないことが示唆される。M30Zr10とM50Zr10では単斜晶 ZrO_2 と正方晶 ZrO_2 の回折ピークが観測された。焼成時に ZrO_2 は正方晶の状態で焼結体中に分散していると考えられるが、焼結体の粉碎時に正方晶から1100℃以下で安定な単斜晶へ一部の ZrO_2 が相変化したものと考えられる。M70Zr10については立方晶 ZrO_2 の回折ピークが確認された。立方晶 ZrO_2 は本来2300℃以上で安定であるが、 MgO が固溶することにより低温で立方晶 ZrO_2 が安定化されたと考えられる⁷⁾。

図2に1600および1700℃で焼成した焼結体の相対密度を

示す。 ZrO_2 添加の有無にかかわらず、スピネルの化学量論組成($\text{MgO}=50\text{mol}\%$)で相対密度が低くなっている。 ZrO_2 無添加のM50では、焼成温度が1600から1700℃に上昇することで、相対密度が大きく増加していることが分かる。しかし、それ以外の試料では相対密度の変化は小さく、焼結がほぼ完了していると言える。M50が1600℃焼成で相対密度が低いのは、生成相が MgAl_2O_4 単相のため粒成長が起こりやすく、気孔の排除が追従できないため気孔が試料内部に残存しているためと考えられる。一方 MgAl_2O_4 相の他に結晶粒子が存在する場合、 MgAl_2O_4 結晶の粒成長が抑制されるため、気孔は排除されやすく焼結性が向上するとされている⁸⁾。 ZrO_2 無添加のM30とM70で相対密度が高いのは、生成する MgAl_2O_4 相とともに残存する Al_2O_3 や MgO 粒子が MgAl_2O_4 結晶の粒成長を抑制したためと考えられる。

図3にスピネルの化学量論組成の各試料の焼成温度と相対密度の関係を示す。焼成温度の上昇に伴い相対密度が高くなっているが、 ZrO_2 添加量が多いほど相対密度が高いことが分かる。1400℃では ZrO_2 添加量の異なる試料間で相対密度に大きな差はないが、1500℃では ZrO_2 を10vol%添加したM50Zr10で大きな密度上昇が認められる。 ZrO_2

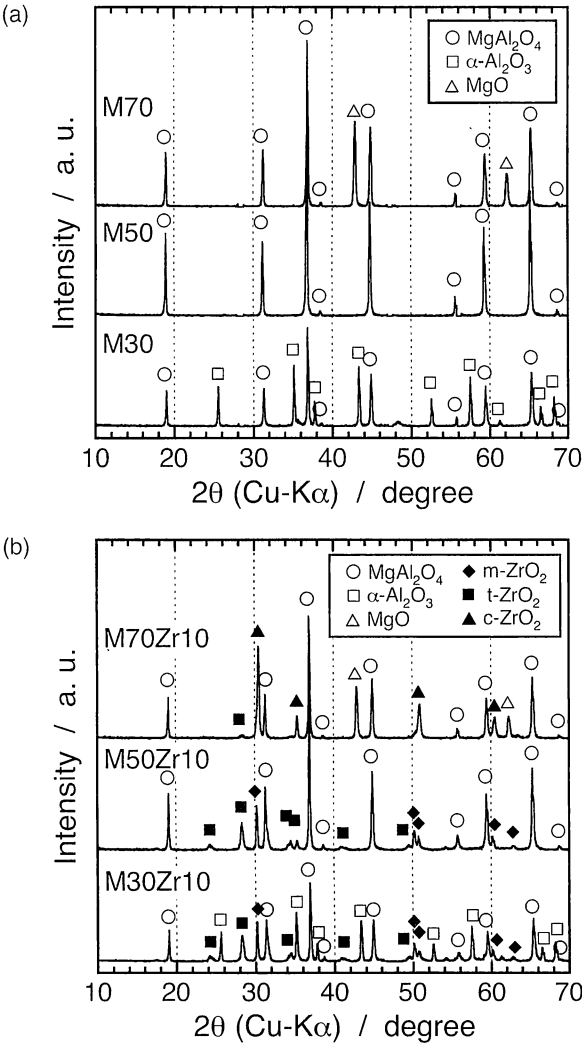


Fig. 1 XRD patterns of the powdered specimens sintered at 1600℃ (a) ZrO_2 -free and (b) 10vol% of ZrO_2 addition. m-, t- and c- ZrO_2 indicate monoclinic, tetragonal and cubic phases of ZrO_2 .

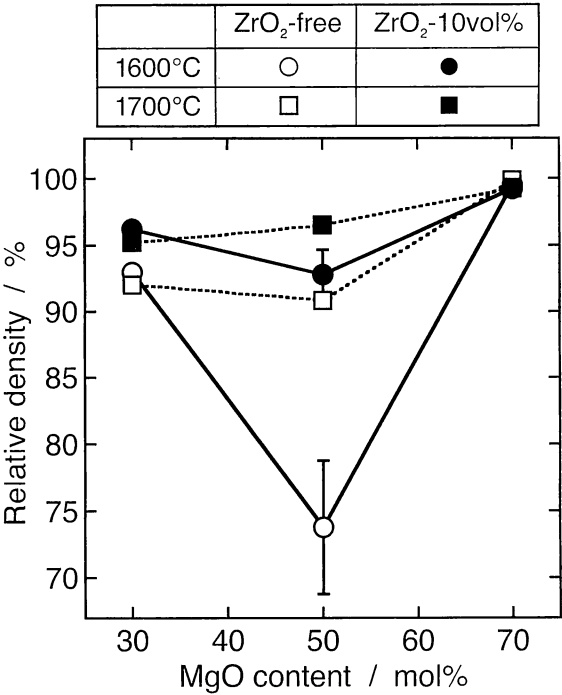


Fig. 2 Relation between the relative density of the sintered bodies and MgO content in the starting composition. Margins of error in relative density are $\pm 5\%$ and $\pm 2\%$ for Zr -free and ZrO_2 -added MgO 50mol% specimens (M50 and M50Zr10) fired at 1600℃, respectively, and $\pm 1\%$ for the other specimens.

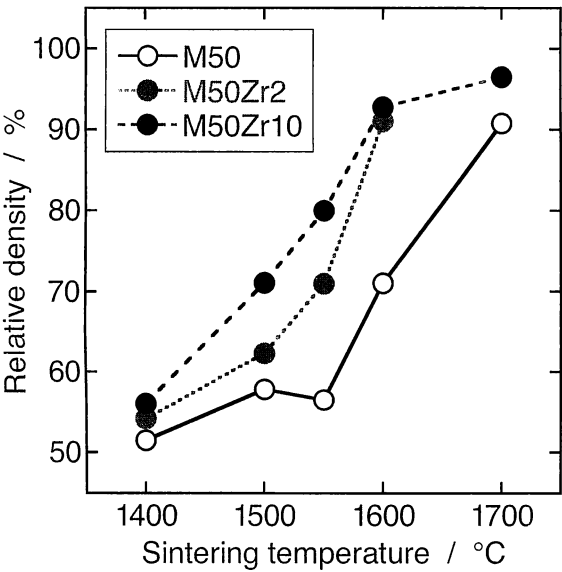


Fig. 3 Relation between the relative density of the sintered bodies and sintering temperature.

無添加のM50では1600℃から緻密化が開始しているように見え、1700℃でM50Zr10との相対密度差が小さくなっている。図2に示したように、ZrO₂無添加のM50では1600℃焼結体の相対密度の誤差が大きく再現性が低くなっていた。これは、気孔の排除による緻密化の開始直後で、焼成温度の変化に対して密度が大きく変化するためである。図3でZrO₂を2 vol%添加したM50Zr2では、1500℃まではM50と相対密度は大差ないのに対して、1600℃ではM50Zr10と同程度の相対密度になっている。ZrO₂添加による緻密化は明白であるが、2 vol%の添加でも低温で緻密な焼結体を得ることができると言える。

図4に1600℃焼成試料の破断面のSEM写真を示す。ZrO₂無添加試料ではM50とM70が約1～2 μmと同程度の粒径であるが、M50では気孔が多いことが分かる。M30では約2～3 μmと他の試料と比べて大きな粒子が見られるが、この粒子がMgAl₂O₄とAl₂O₃のいずれであるかは確認

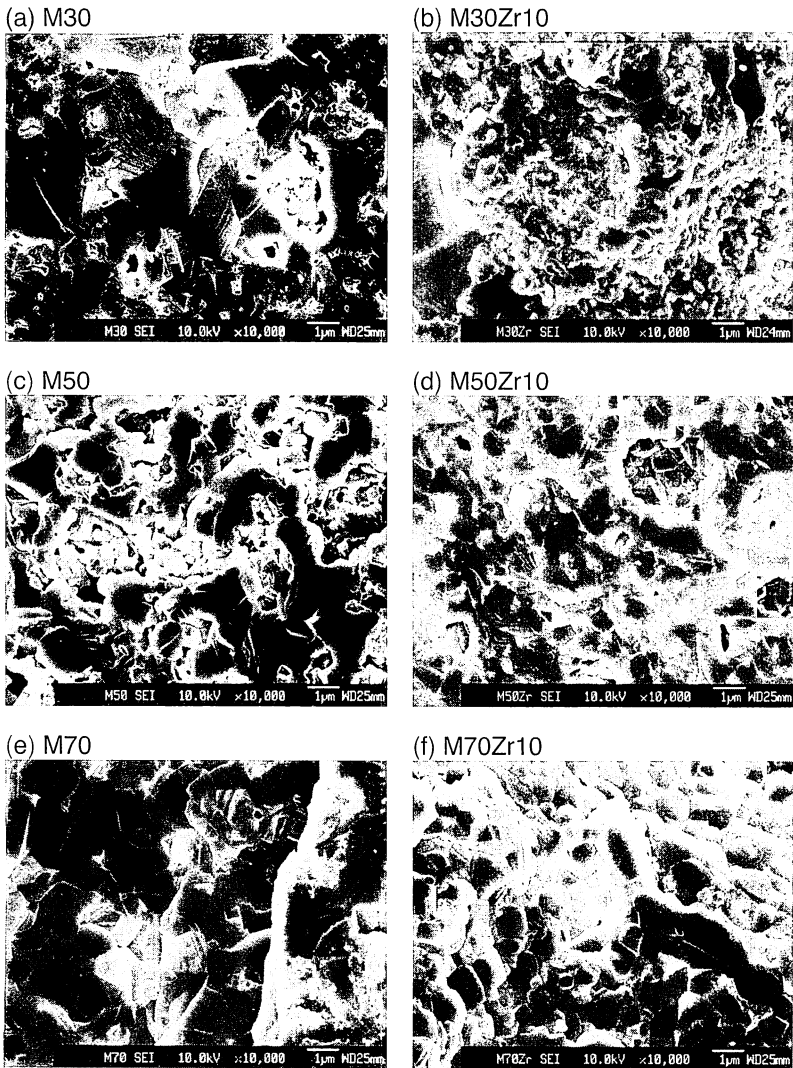


Fig. 4 SEM micrographs of the fractured surface of the sintered bodies fired at 1600℃.

できていない。一方、 ZrO_2 添加試料では、M30Zr10の粒径が約 $0.5\mu\text{m}$ と小さくなっており、 ZrO_2 による粒成長抑制効果が見てとれる⁴⁾。また、M50とM50Zr10を比較すると、 ZrO_2 添加によって気孔が減少し、緻密化していることが分かる。M70とM70Zr10の相違はわずかであり、 ZrO_2 添加による気孔や粒径の変化は確認されなかった。

3・2 スラグ浸漬試験結果

図5にスラグ浸漬試験後の 1600°C 焼結体の断面の光学顕微鏡写真を示す。焼結体とスラグとの間にスラグの浸潤によると思われる茶色の変質層が確認できたが、比較に用いたCr10ではこのような変質層は認められない。M70とM70Zr10では、変質層が焼結体全体に及んでおり、形状も大きく変形していた。M70とM70Zr10には MgAl_2O_4 の他に MgO が存在しており、 MgO の粒界からスラグが焼結体内部に浸透したと考えられる。

M30, M50, M70, M50Zr10の 1600°C 焼結体のスラグ浸漬試験後の変質層周辺のエLEMEN分布を図6に示す。M30, M50, M50Zr10では、スラグの構成元素はスラグ側から焼結体側へ、また焼結体の構成元素は焼結体側からスラグ側へ、相互に拡散している様子が認められ、光学顕微鏡で確認された変質層の着色はスラグ中のFeによるものであると言える。M70では焼結体中にスラグ成分が完全に浸透し

ていることが分かる。M70のSEM像で濃い灰色の領域にはMgとSiが多く存在していた。これより、焼結体中の MgO とスラグ中のSiが反応することにより、 Mg_2SiO_4 が生成している可能性が示唆された。

M50とM50Zr10を比較すると、M50では図6で確認できる変質層の厚さは 0.8mm 程度であるのに対して、M50Zr10では 0.4mm 程度の厚さで浸潤が止まっているように見える。これより、 ZrO_2 添加によりスラグの浸潤が抑制されていると言える。しかし図2や図3に示したように、 1600°C 焼成では ZrO_2 添加によりM50の相対密度は大きく増加しており、スラグの浸潤が抑制された理由が ZrO_2 自体の働きなのか、相対密度の増加によるものなのか判断できない。

改めて図6を見てみると、M50Zr10ではスラグ界面(1.3mm 付近)でZr濃度がやや高くなっていることから、Zrはスラグへ溶出したと考えられる。図5に示した光学顕微鏡観察では、 ZrO_2 無添加の試料より添加試料の方がスラグは厚く付着する傾向が見られた。これより、 ZrO_2 がスラグに溶出することによりスラグの粘度が上昇したと考えられる。スラグの粘度上昇により、焼結体深部へのスラグ浸潤が抑制されたと考えることもできる。図5で明らかのように、最も激しく侵食されているのは、どの試料の

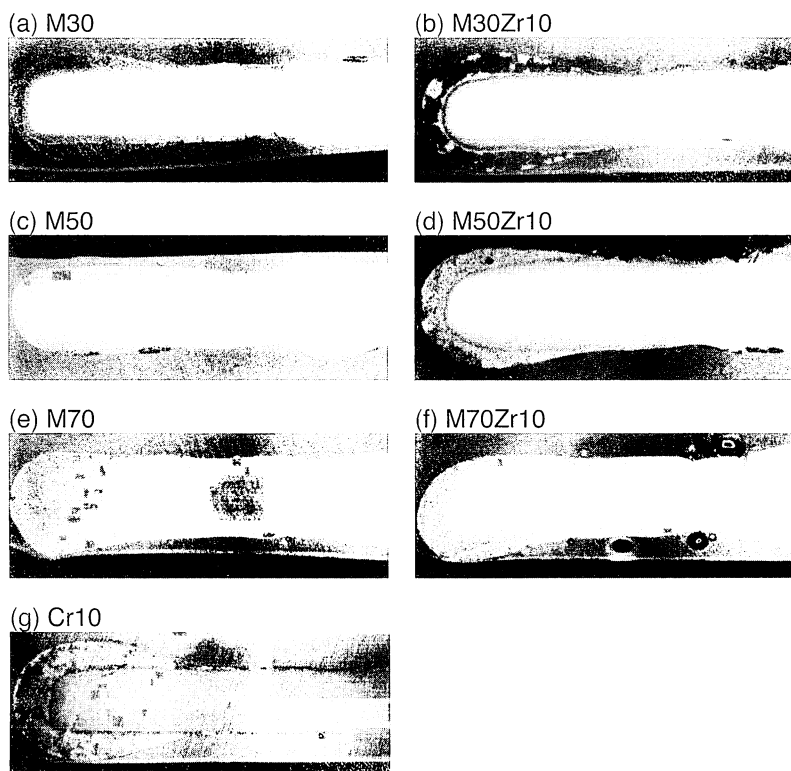


Fig. 5 Photographs of the fractured surface of the sintered bodies after the slag corrosion test. Except for Cr10 fired at 1500°C , the specimens fired at 1600°C were indicated.

藤田基成 他 MgO-Al₂O₃スピネルの耐スラグ侵食性に及ぼすZrO₂添加効果

場合もスラグラインよりも若干上方の位置であり、ZrO₂添加試料ではスラグライン近辺の侵食が抑制されている。溶融スラグは毛管現象により焼結体表面を這い上がり、スラグライン上方にスラグの薄い層（スラグフィルム）を形成する。このスラグフィルムが上昇と下降を繰り返すことによって焼結体が侵食される⁹⁾。ZrO₂の溶出によるスラグフィルムの粘度増加によってスラグの運動量が低下し、スラグライン近辺の損耗が抑制されたと考えられる。

図7に損耗量と相対密度の関係を示す。ここで、損耗量には変質層の厚さ、つまりスラグの浸潤深さも含めた。また、M70とM70Zr10については焼結体全体が変質していたため図には含めていない。図より、相対密度の増加に伴い、損耗量が減少していく傾向が見てとれる。ZrO₂無添加の

M30とM50、ZrO₂を10vol%添加したM30Zr10とM50Zr10について見てみると、相対密度に近い試料はほぼ同程度の損耗量を示していることが分かる。この結果からは、損耗量を決めているのは焼結体の相対密度であり、焼結体の組成の影響はほとんどないように思われる。しかし、相対密度が最も高いM70とM70Zr10ではほぼ完全に変質しており、相対密度だけで損耗量が決まるわけではないことは明らかである。

これに対して、ZrO₂を2 vol%添加したM50Zr2では、他の試料に比べ損耗量が小さいことが分かる。例えば、図7で相対密度が約60%のM50Zr10とM50Zr2を比較すると、M50Zr2の方が約0.5mm損耗量が小さいことが分かる。ZrO₂の溶出により、ZrO₂粒子が占めていた空間が空隙と

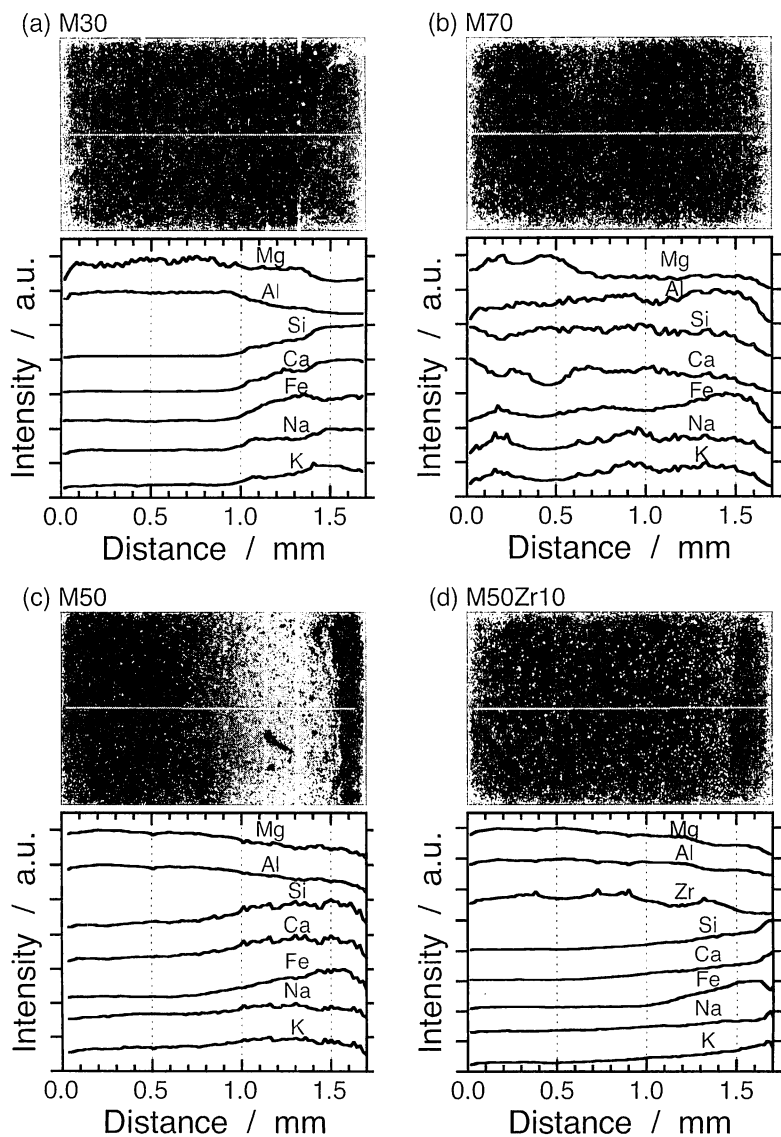


Fig. 6 EDX line analyses of the fractured surface of the sintered bodies fired at 1600°C after the slag corrosion test. Left side: sintered body, right side: slag.

なり、その空隙に熔融スラグが侵入すると考えられる。 ZrO_2 添加量が2 vol%では、 ZrO_2 粒子の占める空間のトータルの体積が小さいことに加え、 ZrO_2 の溶出による熔融スラグの粘度増加により、焼結体へのスラグの浸潤が抑制されたと考えられる。

3・3 耐火物の塩基性度と耐スラグ侵食性

DuffyとIngramの提案した光学的塩基度¹⁰⁾は物質の組成から直接算定可能であることから、塩基性度の評価に広く用いられている。また、Nanbaらは種々の酸化ガラスのXPS測定を行い、O1s束縛エネルギーがガラスの塩基性度の指標として有効であることを示した¹¹⁾。そこで、本研究で作製した試料についてもXPS測定を行い、O1s束縛エネルギーと光学的塩基度の相関により塩基性度を評価した。図8に示すように、今回作製した試料のほとんどは、シリケートガラスについて得られた回帰直線の周辺に位置していることが分かる。これに対して、 Cr_2O_3 は他の試料とは異なる位置に現れていた。 Cr_2O_3 は図8に示した試料の中では最も光学的塩基度の計算値 Λ が低く、 Al_2O_3 よりも塩基性度が低いと言える。一方、O1s束縛エネルギーでは Cr_2O_3 の方が Al_2O_3 より低くなっており、塩基性度は高いと言える。 Cr_2O_3 を塩基性酸化物と考えるのであれば、光学的塩基度よりO1s束縛エネルギーの方が Cr_2O_3 も含めた耐火物材料の塩基性度を表す指標としては適当であると言える。

一般に ZrO_2 は酸性酸化物に分類されるが、O1s束縛エネルギーで評価するかぎり、中性酸化物に分類される Al_2O_3

よりも高い塩基性度を有し、 Cr_2O_3 とほぼ同程度であると言える。 ZrO_2 を添加したM30Zr10、M50Zr10、M70Zr10はいずれも無添加のM30、M50、M70よりも低いO1s束縛エネルギーを示しており、 ZrO_2 添加により塩基性度が高くなっていると言える。

Al_2O_3 - Cr_2O_3 系耐火物が高い耐スラグ侵食性を示すのは、Cr成分が熔融スラグへ溶出することにより熔融スラグの粘度が増加するためと言われている¹²⁾。図8に示すように、今回用いた合成スラグのO1s束縛エネルギーは Al_2O_3 やM50、つまり $MgAl_2O_4$ に近く、 Cr_2O_3 や ZrO_2 とのエネルギー差が決して小さいとは言えない。これより、 ZrO_2 と熔融スラグとの反応性は決して低くはなく、 Cr_2O_3 と同程度の高い反応性を有していることが示唆される。これに対して、 Al_2O_3 や $MgAl_2O_4$ と熔融スラグの反応性は低いため、焼結体中の気孔を除去して緻密にすれば、スラグの浸潤が抑制され耐スラグ侵食性が高くなると考えられる。 MgO は図8に示した試料の中ではO1s束縛エネルギーが低く、最も塩基性度が高い物質と言える。合成スラグのO1s束縛エネルギーとの差、つまり塩基性度の差も最も大きく、熔融スラグとの反応性は非常に高いと考えられる。M70とM70Zr10が非常に緻密であるにも係らず耐スラグ侵食性が低いのは、熔融スラグとの反応性が高い MgO が存在するためであると考えられる。

以上より、 ZrO_2 は焼結体の緻密化を促進する効果を有するとともに、熔融スラグと ZrO_2 自体が反応し熔融スラグの粘度を高めることで耐火物内部への熔融スラグの浸潤

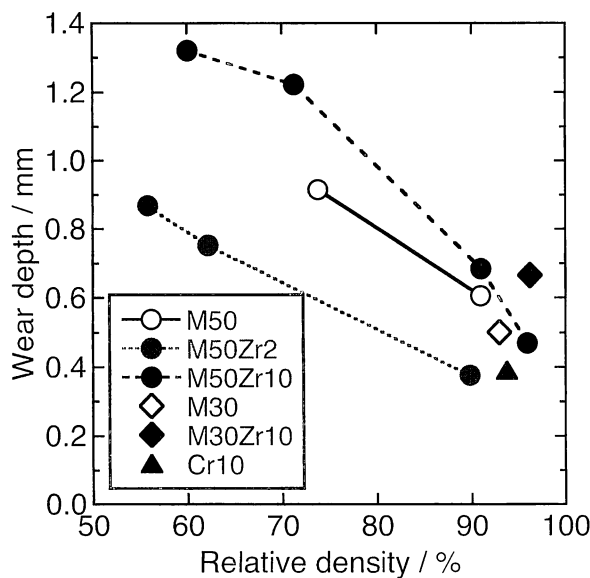


Fig. 7 Relation between the wear depth and relative density of the sintered bodies fired at 1600°C. Margins of error in wear depth are ± 0.2 mm for all specimens.

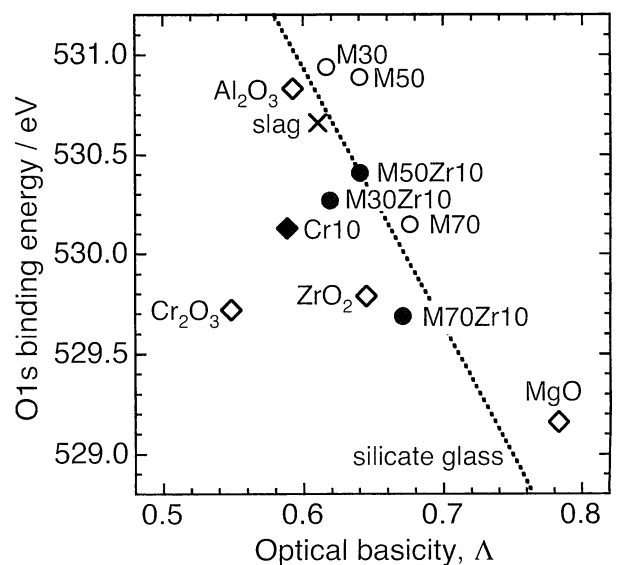


Fig. 8 Correlation between O1s binding energy and optical basicity. The dotted line indicates an empirical regression for sodium silicate glass⁸⁾. Margins of error in O1s binding energy are ± 0.2 eV for all specimens.

を低下させる効果を有すると考えられる。

4 結論

本研究では、MgO-Al₂O₃系スピネルにZrO₂を添加することにより、微細構造や耐スラグ侵食性がどのような影響を受けるかを調べた。

MgO含有量が30および50mol%の試料では、ZrO₂添加により焼結体の相対密度が上昇した。特に、MgOが50mol%の試料では、焼成温度が1600℃の場合20%以上の大幅な相対密度の上昇が認められた。また、ZrO₂添加により緻密化の開始温度が低下することが分かり、ZrO₂添加量が2 vol%でも効果が認められた。ZrO₂はスピネル結晶の粒成長を抑制するとともに、気孔の排除を促進する効果があることが示唆された。

MgO含有量が30および50mol%の試料では、相対密度の上昇に伴い損耗量は減少する傾向が認められた。同程度の相対密度の試料と比較すると、ZrO₂無添加と10vol%添加試料は同程度の損耗量を示したが、ZrO₂添加量が2 vol%の試料は損耗量が小さくなっていた。これは、スラグによる溶損や浸潤に対して緻密化以外の効果があることを示唆する結果であり、ZrO₂の溶出に伴うスラグ粘度の上昇によってスラグの浸潤が抑制されたと考察した。

謝辞

本研究の一部は耐火物技術協会2006年度耐火物研究助成金により行われた。ここに記して感謝の意を表します。

文献

- 1) 山口明良：耐火物，57 [6] 316-320 (2005).
- 2) 大澤正明，相良敏正，島岡隆行，中山裕文：廃棄物資源循環学会論文誌，20 [3] 171-179 (2009).
- 3) 岡本公男：耐火物，55 [4] 168-173 (2003).
- 4) 坪井宏之，吉松英之，難波徳郎，三浦嘉也：日本セラミックス協会学術論文誌，105 [7]，588-594 (1997).
- 5) 日本セラミックス協会編：セラミックス工学ハンドブック 第2版 [応用]，技報堂出版 (2002) pp.789-790.
- 6) 濱野健也編：ファインセラミックスハンドブック，朝倉書店 (1984)，p.268.
- 7) C.F. Grain：J. Am. Ceram. Soc., 50 [6] 288-290 (1967).
- 8) 守吉佑介，池上隆康：セラミックス，17，930-939 (1982).
- 9) 日本セラミックス協会編：セラミックス工学ハンドブック 第2版 [基礎・資料]，技報堂出版 (2002) pp.426-429.
- 10) J.A. Duffy and M.D. Ingram：J. Non-Cryst. Solids, 21, 373-410 (1976).
- 11) T. Nanba, Y. Miura and S. Sakida：J. Ceram. Soc. Japan, 113 [1] 44-50 (2005).
- 12) 宮路貴浩，坂本 敏，工藤栄一：耐火物，52，532-536 (2000).

2-B2-17

Formation of High-density Texture of Carbon Containing Refractory by Much Addition of Al_4SiC_4

Yasuhiro Hoshiyama* and Akira Yamaguchi
Okayama Ceramics Research Foundation

Abstract

As a basic research for application of Al_4SiC_4 , densification of refractory was tried by using Al_4SiC_4 which reacts with CO gas from carbon at high temperature. Al_4SiC_4 powder was added into the matrix of Al_2O_3 -C based refractory, and it was heated at high temperature in reducing atmosphere. At high temperature, porosity of the refractory decreased remarkably and high-density texture was formed by densification reaction of Al_4SiC_4 . The reaction products were observed in a microstructure of the densified samples and filled pore efficiently in its matrix texture.

1. Introduction

There are five compounds of Al_4SiC_4 , $\text{Al}_4\text{Si}_2\text{C}_5$, $\text{Al}_4\text{Si}_3\text{C}_6$ and Al_8SiC_7 in Al-Si-C system. Al_4SiC_4 is expected as a material for new refractories, because it is stable in a wide range of temperature and has high melting point ($2037^\circ\text{C}^{(1)}$) and high slaking resistance²⁾. Through recent study, it became clear that the porosity decreased in

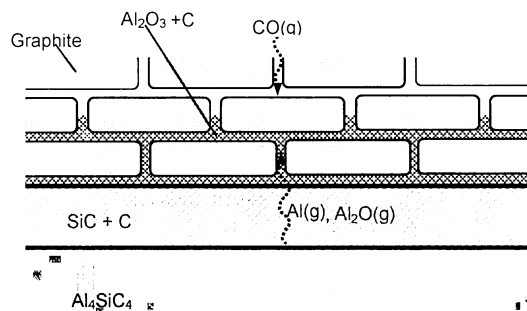
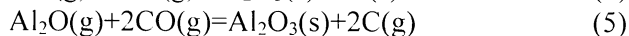
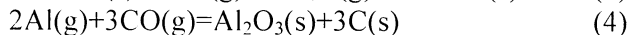
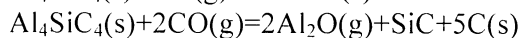
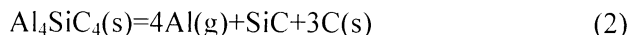
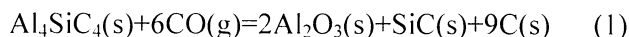


Fig. 2 Schematic model of reaction mechanism of Al_4SiC_4 in carbon containing refractory at high temperature⁵⁾.

MgO-C or $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ refractories containing Al_4SiC_4 at high temperature and this densification effect were larger than that of aluminum or silicon carbide, as seen in **Fig. 1**^{3,4)}.

The densification effect is thought to be brought by vaporization of aluminum component from Al_4SiC_4 and re-condensation at pore in the texture as alumina and carbon. **Fig. 2**⁵⁾ shows a model of the densification reaction mechanism of Al_4SiC_4 in the carbon containing refractory at high temperature. The complete reaction formula is shown in equation (1), and the elementary reactions are shown in equation (2) to (5)¹⁻⁴⁾.



In this study, in order to make more effective use of the densification effect of Al_4SiC_4 , addition of much Al_4SiC_4 on $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ based refractory was tried to form high-density refractory texture with a few pore at high temperature.

2. Experimental Procedure

Al_4SiC_4 powder was prepared by the following methods. Aluminum powder, silicon powder and carbon black were weighted in a theoretical composition and dry-mixed by using a ball mill for 10 hours. The mixed powder were placed in a carbon crucible and heated at 1700°C for 3 hours in argon atmosphere. The composition of the heated

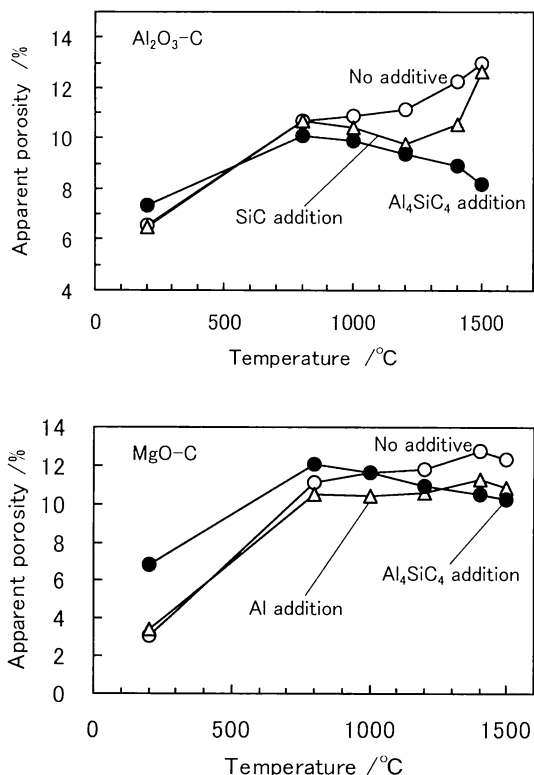


Fig. 1 Densification effects of Al_4SiC_4 addition on carbon containing refractories^{3,4)}.

Table 1 Composition of Al₂O₃-C based brick samples

Sample No.		1	2
(mass%)			
Fused alumina	-1mm	60	60
	-75 μ m	25	-
Flake graphite	-150 μ m	15	15
Al ₄ SiC ₄	-20 μ m	-	25
Phenol resin		ex.4	ex.4
Hexamethylenetetramine		ex.0.4	ex.0.4

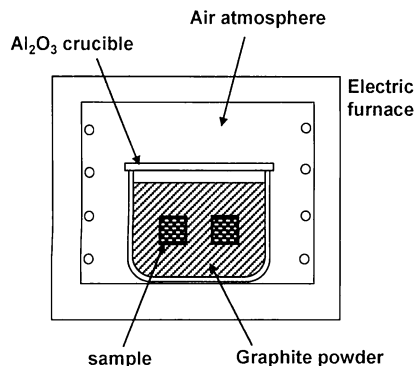


Fig. 3 Schematic diagram of heating test in reducing atmosphere.

powder was a single-phase of Al₄SiC₄, and its average particle size was 8μm after ball milling for 10 hours. Al₄SiC₄ powder prepared in this method was used for the following experiment.

Table 1 indicates the composition of the Al₂O₃-C samples. Electric fused alumina and flake graphite were used. Al₄SiC₄ powder was added instead of alumina powder. Novolac type phenol resin was used as a binder and hexamethylenetetramine were added as a hardening agent. Brick samples were prepared with heating at 200°C for 6 hours after mixing and pressing.

The brick samples were cut off to 20×20×20mm size and putted into the crucible which was filled by carbon powder, and heated at various temperatures in air atmosphere electric furnace as shown in Fig. 3. After heating, mass change, porosity, density and microstructure of the samples were examined.

3. Results and Discussion

Fig. 4 shows the mass changes of the samples during heating in the reducing atmosphere at various temperatures for 2 hours. In the case of No.2 which contains Al₄SiC₄ powder, remarkable mass gain is observed above 1200°C. Therefore, the reaction of the equation (1) is considered to be occurred with mass increase above 1200°C.

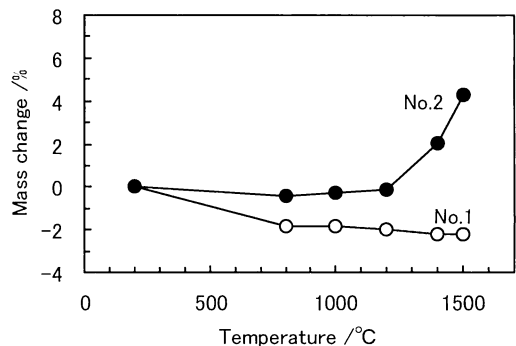


Fig. 4 Mass change of the brick samples during heating in the reducing atmosphere for 2 hours.

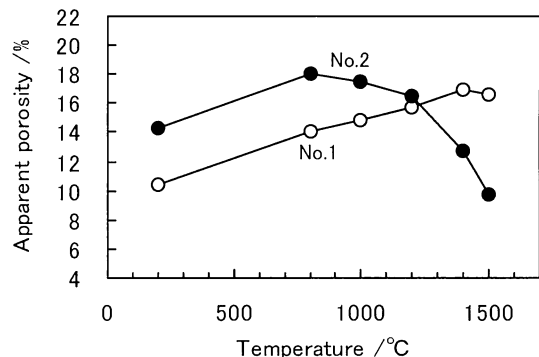


Fig. 5 Apparent porosity of the brick samples after heating in the reducing atmosphere for 2 hours.

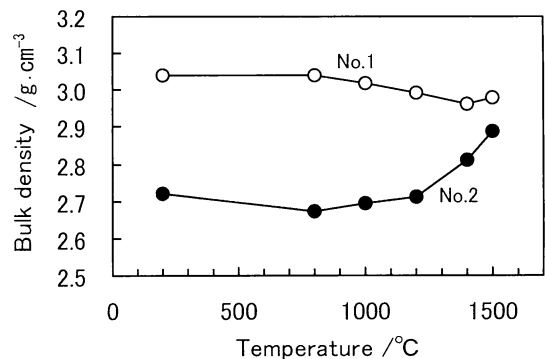


Fig. 6 Bulk density of the brick samples after heating in the reducing atmosphere for 2 hours.

Fig. 5 shows the apparent porosity of the samples after heating at various temperatures in the reducing atmosphere. The porosity increases at 800°C depends on the thermal decomposition of the phenol resin. The porosity of No.1 sample which does not include Al₄SiC₄ increases with rising of temperature. In contrast, that of No.2 sample which contains Al₄SiC₄ powder decreases remarkably above 1200°C, and then the porosity after heating at 1500°C is 7% lower than that of No.1 sample , and

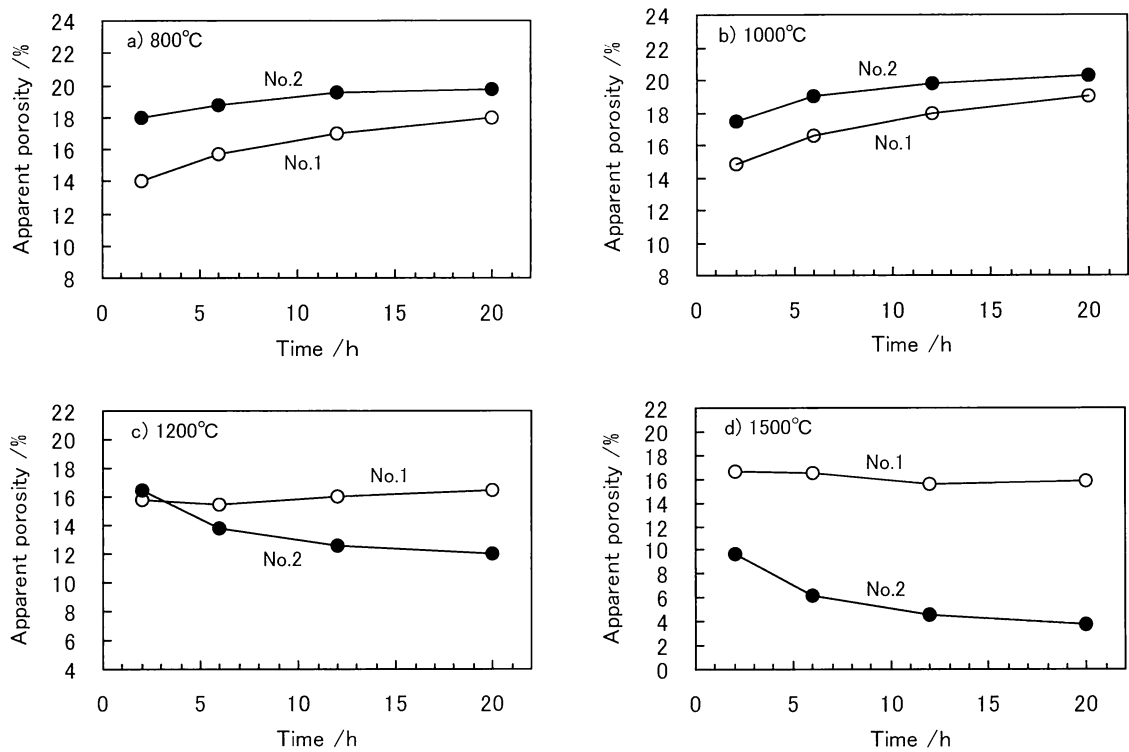


Fig. 7 Apparent porosity of the brick samples after heating in the reducing atmosphere as a function of holding time at several temperatures.

at the same time, bulk density increases considerably as seen in the **Fig. 6**. From these, it is understood that Al_4SiC_4 powder densifies the brick texture efficiently with the mass increasing reaction above 1200°C.

Fig. 7 shows change of the apparent porosity of the brick samples after heating in the reducing atmosphere as a function of holding time at various temperatures. In the case of 800 and 1000°C, the porosity of both samples increases gradually with prolongation of heating time. This tendency is considered to mean that carbon in the brick sample is oxidized gradually with increasing of heating time. **Fig. 7** also indicates that porosity increase of the sample containing Al_4SiC_4 is smaller than that of the other, and then it is thought to show that Al_4SiC_4 has a slight antioxidation or densification effect even at low temperature.

In the case of 1200°C, the apparent porosity of No.2 sample containing Al_4SiC_4 decreases with prolonging heating time. Therefore, the react is recognized to progress gradually according to increase of heating time at 1200°C. The decrease of porosity becomes to be more clear at 1500°C, and then the apparent porosity of No.2 sample decreases to around 4% by maintaining for 20 hours at 1500°C.

Fig. 7(d) also indicates that a decreasing rate of the porosity of No.2 sample is reduced above 6 hour of holding time at 1500°C. That means the densification reaction becomes less progressed to the right side in the equation (1) according to decrease of the apparent porosity. This tendency is recognized to be caused by reduce of diffusion rate of CO gas through the open pore of the sample, when the apparent porosity becomes lower.

Fig. 8 and **Fig. 9** show the optical micrograph of the No.1 sample without Al_4SiC_4 and No.2 sample containing Al_4SiC_4 , respectively, after heating at 1500°C for 20 hours. In the **Fig. 8**, many micro-pore or micro-void is observed among alumina and graphite particles. In comparison, in the case of No.2 sample which contain Al_4SiC_4 , remained Al_4SiC_4 particles and formed new products are observed among alumina and graphite particles as shown in **Fig. 9**. The reaction products are composed of fine particles with different brightness less than 10μm size, and then almost completely fill the pore in the texture. These fine particles exist in small gaps less than 5μm in width. It is assumed that the vaporization-condensation reaction as shown inequation (2) to (5) and **Fig. 2** progresses and provides the high-density texture.

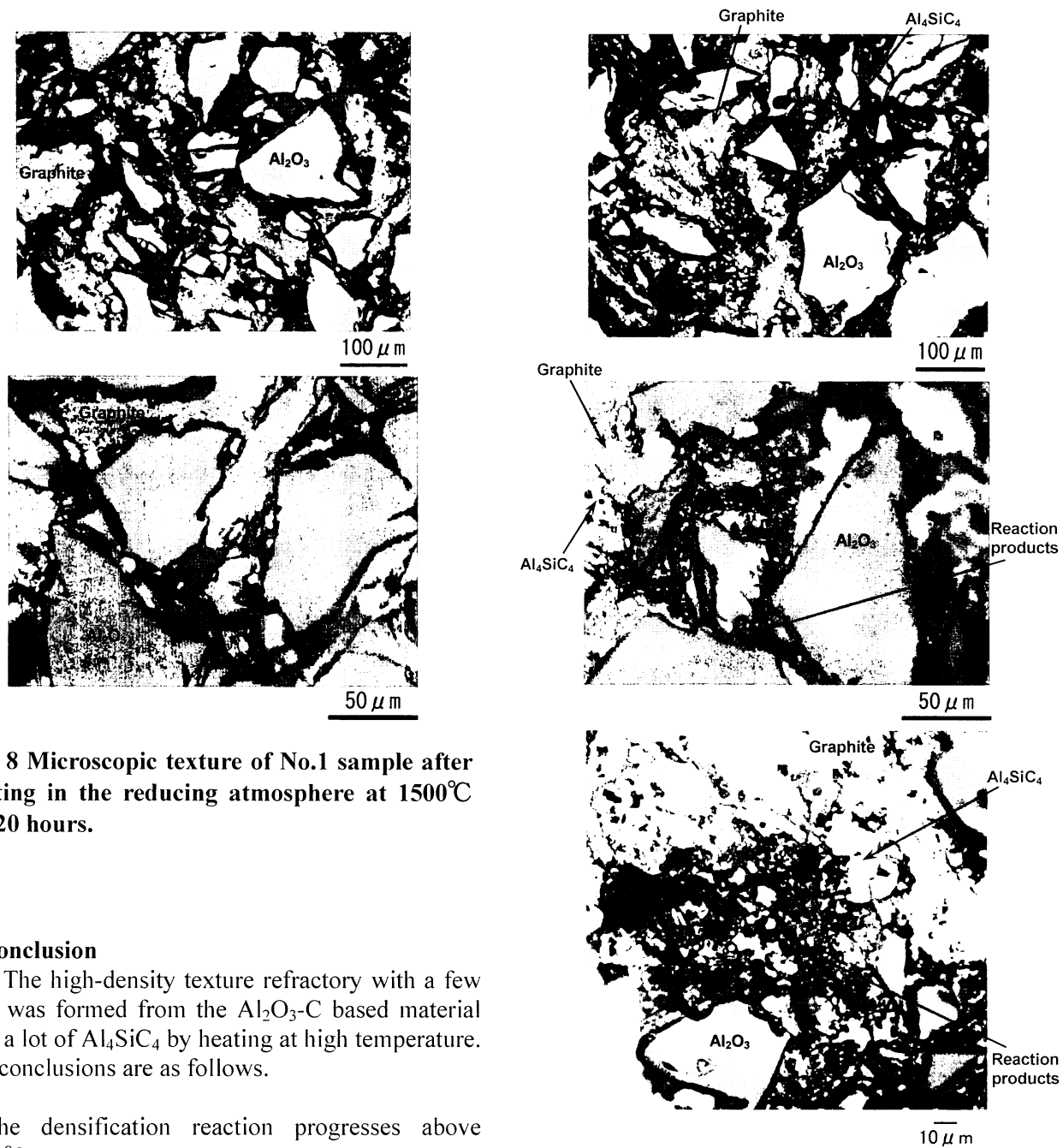


Fig. 8 Microscopic texture of No.1 sample after heating in the reducing atmosphere at 1500°C for 20 hours.

4. Conclusion

The high-density texture refractory with a few pore was formed from the Al₂O₃-C based material with a lot of Al₄SiC₄ by heating at high temperature. The conclusions are as follows.

- (1)The densification reaction progresses above 1200°C in the brick sample containing a lot of Al₄SiC₄, and the porosity of the brick sample decreases.
- (2)This tendency is observed more remarkably with rising temperature.
- (3)The texture of the sample becomes more densely by holding for a long time at high temperature. The apparent porosity of the sample containing Al₄SiC₄ decreases to around 4% at 1500°C for 20 hours.
- (4)In this densified sample, the reaction products are composed of fine particles with different brightness less than 10μm size, and then almost completely fill the pore in the texture.
- (5)These fine particles exist in very small gaps less than 5μm in width. It is assumed that the vaporization-condensation reaction progresses and provides the high-density texture.

Fig. 9 Microscopic texture of No.2 sample after heating in the reducing atmosphere at 1500°C for 20 hours.

References

1) H.Yokokawa, M.Fujishige, S.Ujiie, M.Dokiya : Metall Trans B., **18**[2] 433-444 (1987).
2) S.Zhang, A.Yamaguchi : J. Ceram. Soc. Japan, **103** [1] 20-24 (1995).
3) Y.Hoshiyama, A.Yamaguchi : J. Tech. Assoc. Ref. Japan, **30**[2] 100-106 (2010).
4) Y.Hoshiyama, A.Yamaguchi : Taikabutsu, **61**[6] 290-294 (2009).
5) Y.Hoshiyama, A.Yamaguchi : Taikabutsu, **61**[10] 548-555 (2009).

2-B2-14

Effects of various doping elements on synthesis and characteristics of Al₄SiC₄.

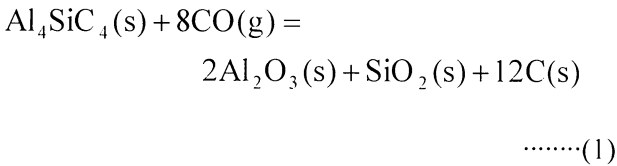
Tomohiro Nishikawa*, Yasuhiro Hoshiyama, and Akira Yamaguchi
Okayama Ceramics Research Foundation

Abstract

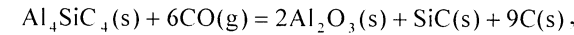
In recent carbon-containing refractory technology, a development of anti-oxidant, which is superior to conventional additives, for inhibiting an oxidation of carbon substances is urgent necessity. The study is the fabrication of carbides, Al₄SiC₄, possessive high anti-oxidation performance by doping various elements, iron, titanium and zirconium. Iron-doped Al₄SiC₄ powders was a composite of Al₄SiC₄-iron alloy. Anti-oxidation performance of given composites at 1000°C was four times higher than that of bare-Al₄SiC₄. Titanium or zirconium dopants might form ternary carbides by reacting with main Al₄SiC₄ body. A formation of ternary carbides was disadvantage for an enhancement of anti-oxidation performance. A spark plasma sintering by using iron-doped Al₄SiC₄ powders was revealed an effect as an auxiliary agent to fabricate a dense Al₄SiC₄ sintered-body.

1. Introduction

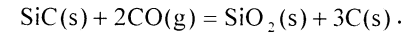
Oxidation wear of carbon is the biggest problem that should be solved in the carbon-containing refractory. Effects of Al₄SiC₄ added to the refractory have been studied.¹⁾ It is useful not only anti-oxidation of carbon, but also a formation of a surface layer, an enhancement of physical properties and a decrease of porosity under heating condition of the refractory.²⁾ Al₄SiC₄ is oxidized to form carbon, alumina and silica as shown in the equation (1).



However, its process was proceeded in the two stages as shown in Figure 1; the first is the oxidation of aluminum:



the second is that of silicon:



Namely, an anti-oxidation performance of complex carbide such as Al₄SiC₄ is better than that of carbide consisted of only one metal. Therefore, an introduction of a third component in Al₄SiC₄ might lead to an enhancement of anti-oxidation property of them.

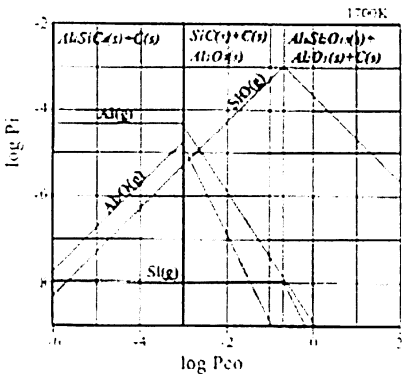


Fig. 1 The equilibrium partial pressure of gas species in Al-Si-O-C system.²

A synthesis of Al₄SiC₄ containing another metal(M) has been tried in this study. The candidates of M are the metals, titanium (e.g., Ti₃AlC₂⁴ or Ti₃SiC₂⁵), iron (e.g., Fe₈Si₂C⁶), and zirconium (e.g., Zr₂Al₃C₅⁷), which composed the binary carbide with aluminum or silicon. There are no investigations for synthesis of these ternary carbides, Al-Si-M-C or M-Al₄SiC₄ systems. We focused about synthesis of the ternary carbides and studied the anti-oxidation performance of the carbide in the carbon-containing refractory.

In addition, we described a doping effect of another metals on densification of Al₄SiC₄ compact by sintering.

2. Experimental procedures

Each powder of aluminum (AC-2500, 30 μm, 99.3%, Toyo Aluminum K. K.), silicon (-75 μm, 98-99%, KINSEI MATEC Co. Ltd.), flake graphite (98%, -#200, MARUTOYO Co. Ltd.), zirconium (99%, Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), titanium (99%, -#325, Mitsuwa Chemicals Co. Ltd.), and iron (99.9%, -45 μm, Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) was used without further purification. Table 1 shows the molar amounts of each ingredient including metal dopants which corresponded with the stoichiometry of Al₄SiC₄.

Table 1. The molar ratio of each ingredient for Al₄SiC₄ synthesis (x=0.01, 0.03 and 0.1 only for iron).

	Without doping	Doping elements		
		Titanium	Iron	Zirconium
Additive / x	—	x	x	x
Aluminum	1.00	1-x	1-x	1-x
Silicon	0.25	0.25	0.25	0.25
Flake graphite	1.00	1.00	1.00	1.00

The molar ratio of the dopants was 1%, 3% and 10% only for iron. The molar ratio of aluminum was decreased with increasing that of dopants.

Figure 2 illustrated processes of a synthesis of Al_4SiC_4 . The mixture of each ingredient were dry-mixed by using an alumina ball mill during 20 hours. A heating of the mixture in a carbon crucible was carried out at 1700°C with the heating rate of $10^\circ\text{C min}^{-1}$ during five hours in 1 L min^{-1} of argon flow. A furnace was cooled down to room temperature by itself. After synthesizing, Al_4SiC_4 powders were dry-crushed by using an alumina ball-mill during 20 hours.

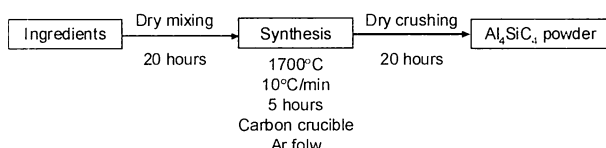


Fig. 2 A synthesis process of Al_4SiC_4 .

An evaluation of an anti-oxidation property of as-synthesized doped- Al_4SiC_4 powders was based on a thermo-gravimetric, TG, profile (EXSTAR TG/DTA6000, Seiko Instruments Inc.) recording from room temperature to 1300°C with heating rate of $10^\circ\text{C min}^{-1}$ under 200 ml min^{-1} of air flow. X-ray diffraction, XRD, patterns of as-synthesized doped- Al_4SiC_4 powders were recorded in the range of $2\theta=10\text{-}70^\circ$ with a scanning rate of 2° min^{-1} by X-ray diffractometer (RINT2200, Rigaku Denki K. K.).

Spark plasma sintering, SPS (Dr. Sinter, SPS-820S, SPS Syntex Inc.) experiment was performed in a carbon die tamped Al_4SiC_4 powders which applied 30 MPa of pressure at 1700°C with $30^\circ\text{C min}^{-1}$. The measurement of an apparent porosity and apparent density of Al_4SiC_4 sintered bodies was carried out by using Archimedes method.

Microstructures of Al_4SiC_4 powders and their sintered bodies were observed by a scanning electron microscope, SEM (JSM-6490, JEOL Co. Ltd.). Element mapping on SEM images was located using an energy dispersive X-ray detector (EDAX Genesis 2000, AMETEK Inc.) equipped with SEM.

3. Results and discussion

The XRD patterns of titanium, iron, and zirconium(1%)-doped Al_4SiC_4 were shown in Figure 3. Each pattern was mainly attributed to the diffraction pattern of Al_4SiC_4 . There were no peaks of carbides which derived from M-Al-C, and M-Si-C systems. Zirconium addition for Al_4SiC_4

synthesis led to a noticeable appearance of the peak of aluminum carbide, Al_4C_3 , at 55.2° .

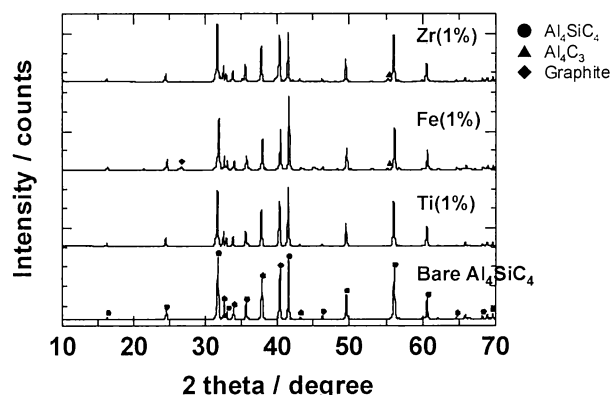


Fig. 3 XRD patterns of bare, Ti-, Fe-, and Zr-doped Al_4SiC_4 .

However, titanium- and iron-doping suppressed an appearance of peaks of Al_4C_3 in their XRD. The peak intensities of Al_4C_3 at 55.2° were summarized in Figure 4. Each intensity was estimated by subtracting a baseline which was no peak at 55.2° in case of bare Al_4SiC_4 . Titanium and iron additions were more effective to avoid a production of Al_4C_3 than zirconium addition.

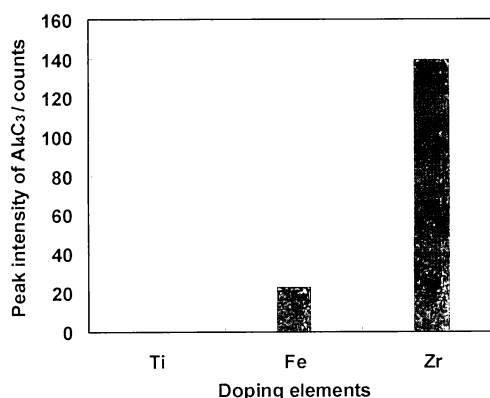


Fig. 4 Peak intensities of Al_4C_3 in XRD patterns of Ti-, Fe-, and Zr-doped Al_4SiC_4 .

No peaks of products derived from titanium and zirconium were found in their XRD patterns. The secondary maximum peak, 41.5° , in these patterns was shifted to the lower degree (No figure was assigned.). These suggests titanium and zirconium were fixed in Al_4SiC_4 lattice, that is, a formation of Al-Si-M-C system were implied by these results. On the other hand, iron-doping left unreacted graphite which the peak at 26.5° showed in the XRD pattern. Other details of iron-doping mentions the following sections.

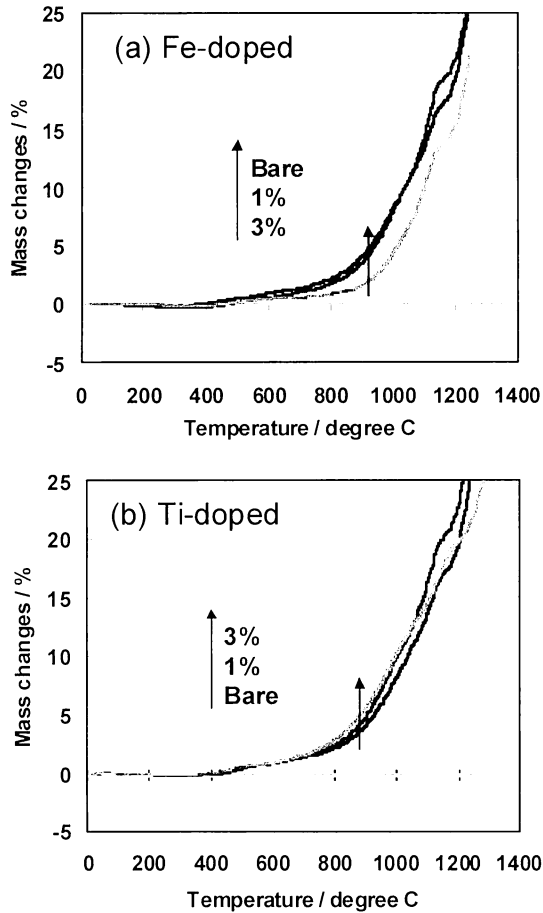


Fig. 5 TG profiles of iron- (a), titanium-doped Al_4SiC_4 (b).

TG profiles of 1%- and 3%-doped Al_4SiC_4 added iron and titanium were shown in Figures 5. The profiles of iron-doped Al_4SiC_4 was represented similarly to bare- Al_4SiC_4 until 600°C. A weight increase of bare- Al_4SiC_4 initiated from 700°C. TG profile of 1% iron-doping powders was same as that of bare- Al_4SiC_4 except for 1000-1200°C. The 1% iron-doping was unavailable to modify an anti-oxidation performance. The profile of 3% iron-doping powders was almost flat until vicinity of 900°C. A steep increase on TG curve of 3% iron-doping powders was over 950°C. Initiation temperature of weight increase by iron doping of 3% was shifted 100°C higher than bare- Al_4SiC_4 . On contrary, TG profiles of titanium-doping powders were same as that of bare- Al_4SiC_4 until 700°C. Over 700°C, they showed weight changes in earlier stage rather than bare- Al_4SiC_4 . TG profiles of zirconium-doping powders were same as that of titanium-doping. An iron-doped ASC was achieved considerable improvement of an anti-oxidation performance with comparison to bare- Al_4SiC_4 .

Figure 6 illustrated XRD patterns of 1, 3, and 10% iron-doped Al_4SiC_4 . There were no changes

on XRD patterns which attributed to Al_4SiC_4 even 10% iron doping. Characteristic differences were the appearance of the peaks at 26.5° and vicinity of 45°. The former was the presence of residual graphite. The later was the production of iron alloy. The extra figure attached to Figure 6 shows the enlarged view of $2\theta=44-46^\circ$. The peaks were attributed to two kind of alloys, Fe_3Si and Al-Fe-Si. The production of these alloys increased with increase of the amount of iron-doping.

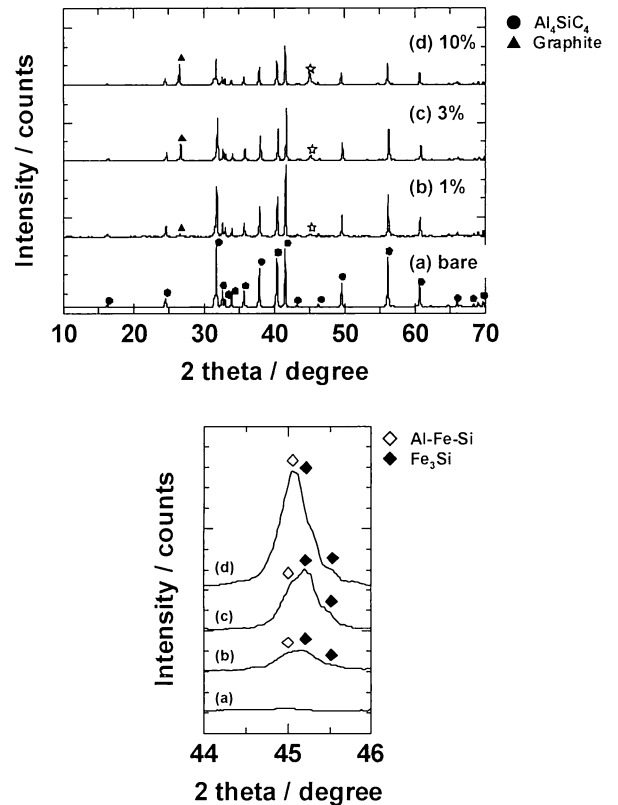


Fig. 6 XRD patterns of (a) bare, (b) iron(1%)-, (c) iron(3%)-, and (d) iron(10%)-doped Al_4SiC_4 .

Figure 7 shows TG profile of 10% iron-doped Al_4SiC_4 . TG profiles of bare, 1% and 3% iron-doped Al_4SiC_4 were exhibited again. TG curve of 10% doping was recorded a slight decrease of weight in the range of 700-900°C. This phenomenon was reasonable if residual graphite disappeared by an oxidation. This curve was turned to gradual upraises near 900°C. Consequently, an initiation temperature by oxidation of 10% doping was shifted to 1000°C. Mass changes of Al_4SiC_4 at 1000°C was shrunk 50% for the 3% iron-doping and 75% for the 10% iron-doping. An anti-oxidation performance by iron doping was attributed to the production of iron alloys. It was revealed that an iron-doping was favorable to an enhancement of anti-oxidation performance for Al_4SiC_4 .

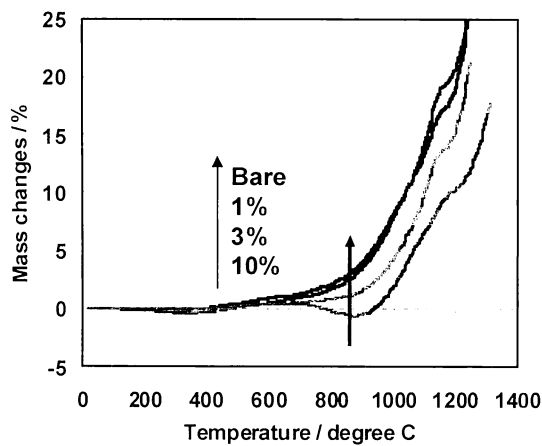


Fig. 7 TG profiles of bare, iron (1%)-, iron (3%)- and iron (10%)-doped Al_4SiC_4 .

Powders of bare and iron-doped Al_4SiC_4 were sintered by a spark plasma sintering technique. As shown in Figure 8, a relative density by a sintering condition, which was without holding time at 1700°C , was 77.6% for a bare- Al_4SiC_4 . It increased up to 83.9% by using ASC-iron alloy powders. An apparent porosity decreased with 27% of shrinkage by a coexistence of the iron-alloys. Intact morphology of each sintered body by SEM images represented a bonding between particles (Figures 9). These results suggested the iron-alloys was accelerated the densification of Al_4SiC_4 sintered body.

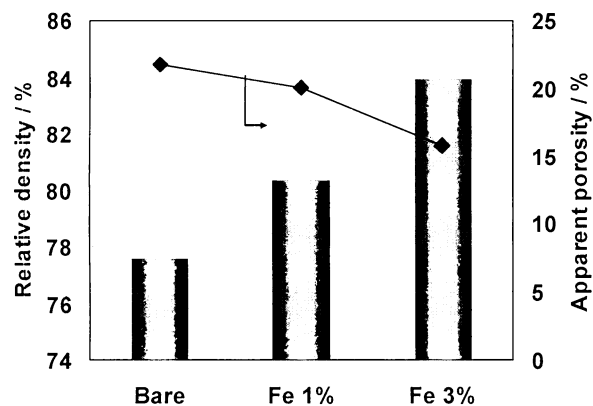


Fig. 8 Relative density and apparent porosity of bare and iron-doped Al_4SiC_4 bodies sintered through a spark plasma sintering.

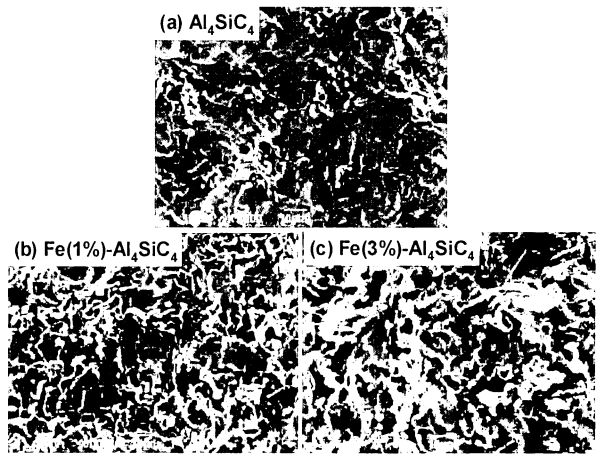


Fig. 9 SEM images of breaking sections of Al_4SiC_4 sintered bodies: (a) bare, (b) Fe 1%-doped, (c) Fe 3%-doped.

4 Conclusions

Synthesis of Al-Si-M-C or M- Al_4SiC_4 systems by starting from elemental substances; aluminum, silicon, flake graphite, and M (=titanium, iron and zirconium) was studied, and the obtained results are as follows:

- 1% addition of titanium and zirconium on Al_4SiC_4 synthesis process has a possibility of formation of an Al-Si-M-C system.
- The addition of iron on Al_4SiC_4 synthesis process led to a formation of Al_4SiC_4 -iron alloy assembly.
- An anti-oxidation performance of Al_4SiC_4 -iron alloy by TG measurement was expected the enhancement of 100°C higher than Al_4SiC_4 single body at least.
- Sintering property of iron-doped Al_4SiC_4 powders using SPS technique showed a potential of iron alloys as an auxiliary agent.

References

- 1) A. Yamaguchi, *Taikabutsu*, **61** 505 (2009).; Y. Hoshiyama, A. Yamaguchi, and J. Ommyoji, *Taikabutsu*, **61** 548 (2009).
- 2) A. Yamaguchi, “*Tanso-ganyuu Taikabutsu*”, p.62 (2006) in Japanese.
- 3) A. Yamaguchi, *Taikabutsu*, **61** 505 (2009).
- 4) M. Yoshida, Y. Hoshiyama, J. Ommyoji and A. Yamaguchi, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **118** 37 (2010).
- 5) H. B. Zhang, X. Wang, C. Berthold, K. G. Nickel and Y. C. Zhou, *J. Eur. Chem. Soc.*, **29** 2097 (2009).
- 6) J. Lacaze, B. Sundman, *Metal. Mater. Trans. A*, **22** 2211 1991.
- 7) U. Leela-adisorn, Seong Min Choi, S. Hashimoto, S. Honda, H. Awaji, K. Hayakawa and A. Yamaguchi, *Key Engineering Materials*, **27** 317 (2006).

2-D-14**Sintering of Alumina-Silica high temperature materials**

Tadayuki Koumoto*, Akira Yamaguchi and Yasuhiro Hoshiyama
Okayama Ceramics Research Foundation, Okayama, Japan

Abstract

Various ratios Alumina-Silica powders were pressed to form compacts, and the compacts were heated at 1200 to 1500°C. Only alumina compact was fully densified by heating above 1300°C, but densification of the compact was suppressed with increasing of the amount of added silica till 2mass%. On the other hand, the densification was promoted with increasing of the amount of added silica more than 2mass% below 1400°C at which alumina does not react with silica.

1. Introduction

It has been clarified that in the case of kaolin, which is a clay mineral, composed of alumina and silica, mullite is formed above about 1000°C.

But, when using high-purity ultra fine alumina and silica powder, unprecedented phenomenon was observed. Textures were densified after 1h heating at 1200 to 1400°C despite no mullite formation, on the contrary, the densification was suppressed in adding a small amount of silica. However, when mixture of high-purity ultra fine alumina and silica powder was heated at 1200 to 1400 °C, its densification was suppressed by adding a small amount of silica, but it was promoted with increasing of the amount of added silica more than 2mass% despite no mullite formation. The purpose of this study is to elucidate this phenomenon.

2. Experimental Procedure**2.1 Test samples****2.1.1 Starting material**

Ultrafine alumina powder TM-DAR (average grain size about 0.17 μ m, 99.99% purity) and ultrafine silica powder UFP-30 (average grain size about 0.1 μ m, 99.9% purity) were used as the starting materials. Various ratios alumina-silica powder mixtures were prepared by ball milling in ethanol for 20h after drying and crushing.

2.1.2 Pressureless sintering

Alumina-silica powder mixtures were uniaxial pressed at 98MPa pressure to form compacts. The compacts were heated at various temperatures by electric furnace (rate of temperature increase: 10°C/min, keeping time: 1h, in air). The sintered bodies were cooled down to room temperature in the furnace.

2.1.3 SPS (Spark Plasma Sintering)

Columnar sapphires (single crystal of aluminum oxide) were tamped into compacts that were consisted of only alumina powder and alumina with 2mass% silica, respectively. The compacts were sintered by SPS (rate of temperature increase: 30°C/min, heating temperature: 1400°C, pressure level: 50MPa, heated in vacuum). After SPS sintering, the obtained bodies were polished and thermally etched in air at 1400°C for 10h.

2.2 X-ray powder diffraction

Alumina and silica were mixed with mullite composition (a reaction product of alumina and silica, $\text{Al}_2\text{O}_3=71.8\text{mass\%}$, $\text{SiO}_2=28.2\text{mass\%}$). The mixtures were heated at 1200°C to 1500°C and crushed. Analyses of their crystalline phases were carried out using X-ray powder diffraction.

2.3 Physical properties and Microstructural observation

The sintered bodies heated below 1400°C were used to remove the influence of mullite formation. For the sintered bodies, liner change, apparent porosity and pore size distribution were measured and the microstructure was observed by field emission scanning electron microscopy.

3. Results and discussion**3.1 X-ray diffraction analysis**

Fig.1 shows X-ray diffraction patterns of the sintered bodies heated at various temperatures. In the bodies heated at 1200°C, peaks of only corundum were observed, but peaks of silica were not observed. The silica is considered to be amorphous. Transition of amorphous silica to cristobalite occurred at 1300°C and at 1400°C relative intensity of cristobalite increased. Mullite were formed by reaction of alumina and silica at 1500°C.

3.2 Physical properties

Fig.2 shows change of the apparent porosity and linear length of the bodies sintered at 1400°C with silica content and this heating temperature at which effects of silica was most noticeable. Addition of silica till about 2mass% to alumina suppressed densification of the sintered bodies.

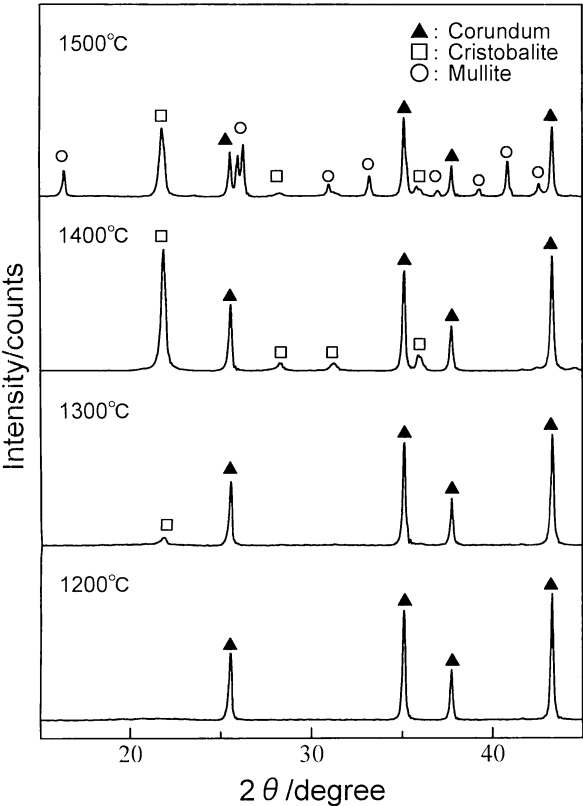


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of the alumina-silica powder heated at various temperatures for 1h. (composition of powder is same with mullite)

However, with the quantity more addition the densification was accelerated. Apparent porosity and linear expansion of the body with 2mass% silica were 40% and 18%, respectively. Those of the bodies sintered at various temperatures between 1200°C and 1300°C were almost same trend with the body sintered at 1400°C.

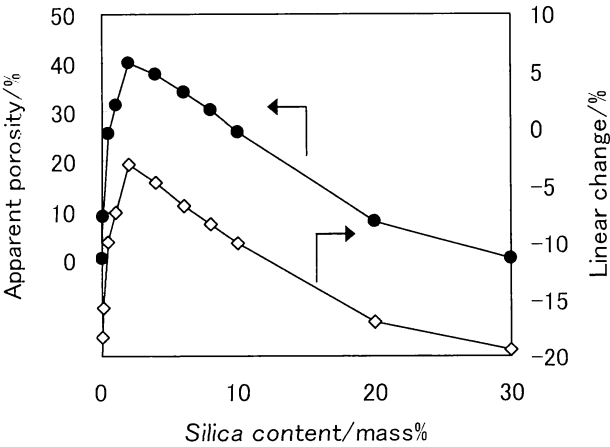


Fig. 2 Change of apparent porosity and linear length of the alumina-silica body sintered at 1400°C for 1h.

3.3 Pore size distribution

Fig.3 shows the result of pore size distribution of the sintered body with 2mass% silica. Sharp peak was observed in the range below 100nm pore diameter. Average pore diameter of the sintered body was 54nm and was smaller than particle size of alumina raw material. Gaps among alumina particles are considered to cause formation of pore.

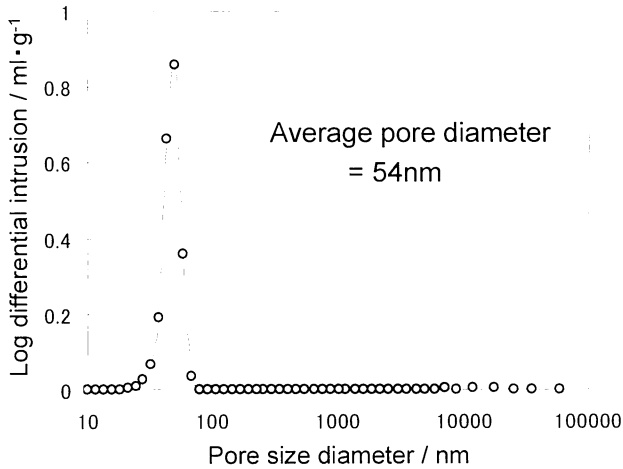


Fig. 3 Pore size distribution of the body which contained 2mass% silica and was sintered at 1400°C for 1h.

3.4 Thermal expansion

The compacts heated at 800°C for 1h were used for measurement. Linear length of the compacts did not changed before and after heating. Fig.4 shows the results of thermal expansion measurement. The shrinkage of alumina compact and silica compact started at about 1000°C and about 1200°C, respectively. The shrinkage of the compacts with silica of 1mass% and 20mass% were smaller than those of alumina compact and silica

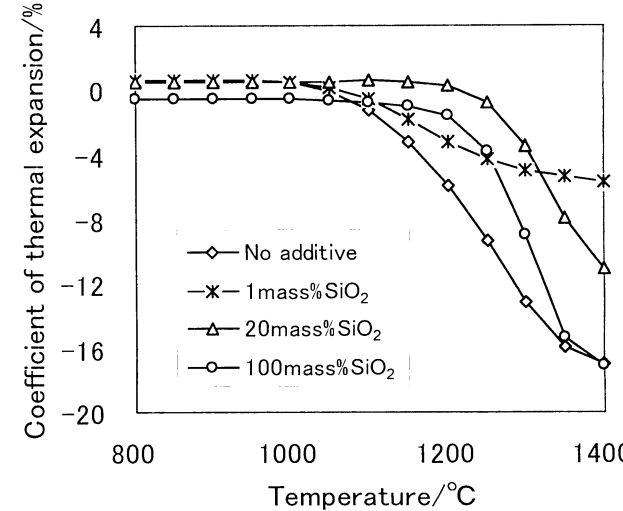


Fig. 4 Change of thermal expansion coefficient versus temperature with temperature.

compact. Thermal expansion curve is close to that of alumina compact at below 1000°C, but above this temperature, difference occurred between their thermal expansion and increased with increasing temperature. The shrinkage of the compact with 1mass% silica started at about 1000°C. This is similar shrinkage with that of the alumina compact. On the other hand, the shrinkage of the compact with 20mass% silica started at about 1000°C. This is similar shrinkage with that of the silica compact.

3.5 Change of microstructural observations

Fig.5, Fig.6, Fig7 show FE-SEM images of sintered body's cross-section. Abnormal grain growth was observed in the sintered body without additive heated at 1400°C. On the other hand, in the body with 2mass% silica, grain growth was suppressed and there were many pores. There still exists noticeable pores in the sintered body with 10mass% silica, but the body was densified than that with 2mass% silica. The densification is considered to be accelerated when silica content exceeds 2mass%.

3.6 Microstructural observations of single-crystal /poly-crystal boundary

Fig.8, Fig.9 shows the FE-SEM images of single-crystal/poly-crystal boundaries in the only alumina sintered by SPS. Abnormal grain growth was observed in the compact without additive and single-crystal/poly-crystal boundaries were convoluted and alumina grains in poly-crystal regions were trapped within growing single crystal. It is considered that driving force of crystal growth by solid phase reaction is due to the surface energy difference between poly-crystal and single-crystal. Because smaller crystal particle which relatively have large surface energy, it is unstable and easy to be annexed to bigger crystal particle.

On the other hand, grain growth was not observed in silica added sintered body and single-crystal growth was suppressed in spite of the existence of fine alumina grains which have high surface energy in poly-crystal regions.

Kinoshita⁴⁾ and Monahan *et al.*⁵⁾ studied the growth of single crystal alumina in polycrystalline alumina and magnesia doped polycrystalline alumina. Their studies indicate that doped magnesia decreases the rate of boundary mobility and suppresses the grain growth. It has been known that Zener pinning effect by second phase particles scattering in uniform grain sized sample suppresses boundary migration and grain growth. In the matrix globular second phase particles of radius r are scattered, grain boundary area decreases by πr^2 .

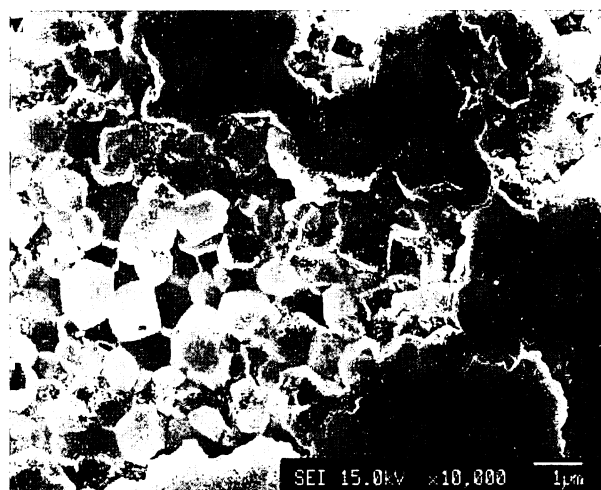


Fig. 5 FE-SEM image of Alumina with no additive heated at 1400°C for 1h. (×10000)

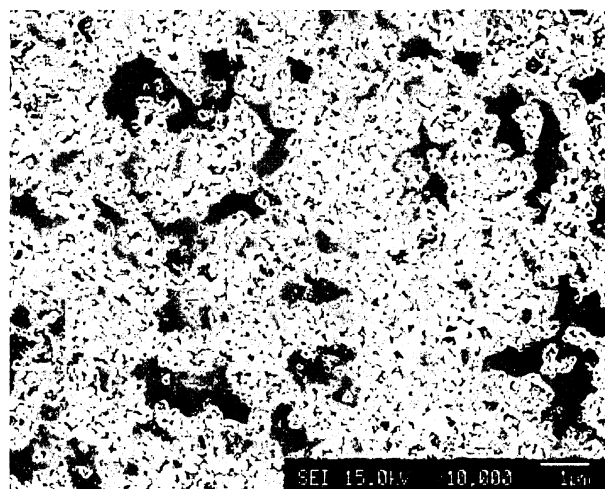


Fig. 6 FE-SEM image of 2mass% SiO₂-added Alumina heated at 1400°C for 1h. (×10000)

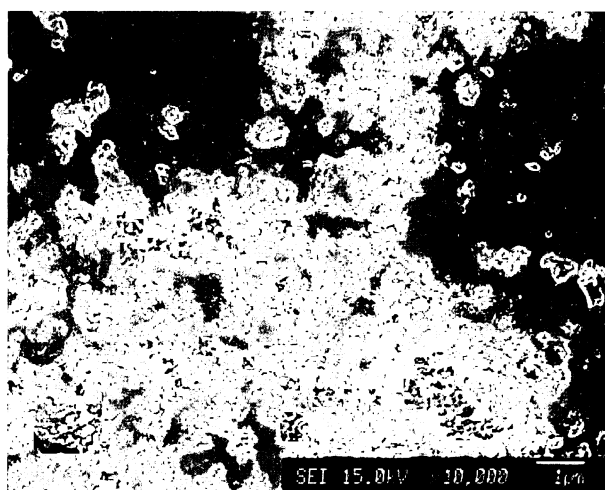


Fig.7 FE-SEM image of 10mass% SiO₂- added Alumina heated at 1400°C for 1h. (×10000)

Because grain boundary area πr^2 is required to separate grain boundary from second phase particles and it causes the increase of free energy, the pinning pressure that prevents boundary migration works between particles. Zener pinning pressure per unit volume followed the equation,

$$\Delta G_{pin} = -\frac{3f\sigma}{2r}$$

where f is volume fraction of second phase particles and σ is grain boundary energy per unit area where it intersects with an second phase particle, respectively.⁶⁾ This equation indicates that Zener pinning pressure depends on particle radius and volume fraction. Large pinning pressures consider to be produced by increasing volume fraction and reducing the size of second phase particles.

In this case, scattered silica particles between alumina particles probably works as second phase particles and pinning effect is responsible for the similar phenomenon.

4. Conclusions

Sintering of the alumina-silica mixture was studied, and the obtained results are as follows.

- (1) Mullite is not formed below 1400°C in spite of using high-purity ultra fine alumina and silica powder.
- (2) The effect of silica for densification of alumina is different depending on silica content. Silica prevents the densification of the compact in the case of small amount addition, but it accelerates the densification when its content exceeds 2mass%.
- (3) Gaps among alumina particles are considered to cause formation of pore in silica doped alumina.
- (4) The phenomenon that doped silica suppresses the grain growth of alumina is probably due to the Zener pinning effect.

References

- 1) P.D.D.Rodrigo and P.Boch., High Purity Mullite Ceramics by Reaction Sintering, *Int.J.High Tec Ceram.*, 1 (1985) 3-30.
- 2) M.Schmucker, W.Albers & H.Schneider., Mullite Formation by Reaction Sintering of Quartz and α -Al₂O₃—A TEM Study, *J.Eu.Ceram.Soc.*, 14 (1994) 511-15.
- 3) Johnson, S.M. and Pask, J.A., Role of impurities on formation of mullite from kaolinite and Al₂O₃-SiO₂ mixtures, *Ceram.Bull.*, 61 (1982) 838
- 4) M.Kinoshita., Boundary Migration of Single Crystalline Alumina, *Yogyo Kyokai Shi.*, 82 (1974) 295-96
- 5) R.D.Monahan and J.W.Halloran., Single-Crystal Boundary Migration in Hot-Pressed Alumina Oxide, *J.Am.Ceram.Soc.*, 62 (1979) 564
- 6) T.Nishizawa., *Tetsu to Hagane.*, 70(1984)1984-92

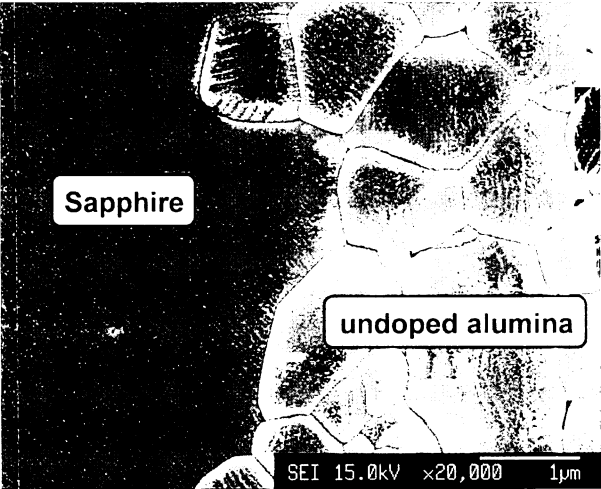


Fig. 8 Single-crystal/poly-crystal boundary in undoped Alumina. (FE-SEM ×20000)

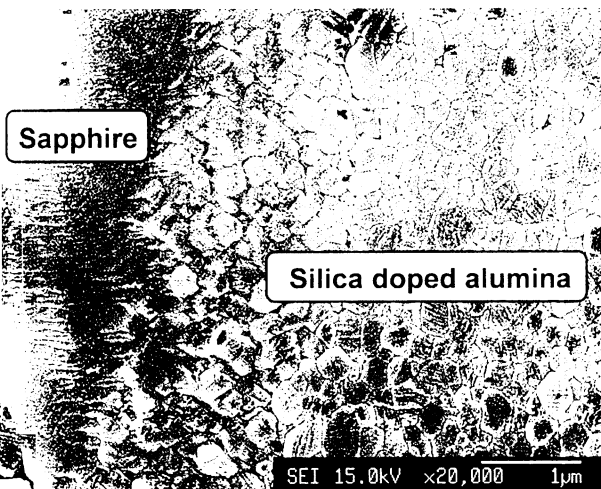


Fig. 9 Single-crystal/poly-crystal boundary in SiO₂-doped Alumina. (FE-SEM ×20000)

1-A-17

Effect of Apparent Porosity on Generation of Hexavalent Chromium Compounds in Refractories Including Cr_2O_3 for Waste Melting Furnace

Shinji Mizuhara*, Takeo Urabe, Akira Yamaguchi, Tomoyuki Maeda
Ryukoku University, Okayama Ceramics Research Foundation

Abstract

There is a concern that hexavalent chromium compound is generated in Cr_2O_3 refractories after use at waste melting furnace. In this study, the sintered objects including Cr_2O_3 of apparent porosity varied was made and the effect of apparent porosity on hexavalent chromium compound generation was investigated. As a result, it lead to the suggestion that the effect of apparent porosity on hexavalent chromium compound generation was small and that the effect of Cr_2O_3 content in refractories was strong.

1. Introduction

In recent years, the disposal of waste by melting has spread, with the aim of reducing the presence of dioxins and prolonging landfill lifetimes. As of 2009, there were 211 facilities for waste melting disposal in Japan. Slag utilization rate is more than about 80%¹⁾. Japanese Industrial Standards related to slag utilization were established in 2006, and it is thought that melting disposal of waste will continue to increase²⁾. However, damage to refractory materials used in melting furnaces is a major problem in this process³⁾. Various high corrosion resistance refractory materials including Cr_2O_3 are being used in waste melting furnaces to solve this problem. There is however the concern that hexavalent chromium (below, Cr(VI)) compounds, which are harmful to the human body, are generated during melting from the slag and Cr_2O_3 refractories after use⁴⁻⁶⁾. The elution of Cr(VI) exceeding soil environmental standards has been confirmed from the melt slag produced in waste melting furnaces¹⁾. There have been few studies on the mechanism of generation of these Cr(VI) compounds. In addition, there has been little study on the effects of the apparent porosity in refractory materials on this process.

In this study, sintered samples including Cr_2O_3 , the apparent porosities of which were changed, were formed using plasma sintering (below, SPS). Rotary corrosion tests of these objects were carried out using a composite slag, and the effect of the porosity ratio on the generation of Cr(VI) compounds was investigated.

2. Materials and Methods

2.1 Sample preparation

The composition ratio of Cr_2O_3 and Al_2O_3 used is

shown at **Table 1**. The reagents used were Cr_2O_3 , special grade chemical (Wako-Junyaku) and Al_2O_3 , with the trade name of Taimikuron, with a purity of 99% and mean particle size of 0.2 μm (Daimei Kagaku-kogyo). The powder was made into a 10 vol% suspension using ethanol and stirred for 24 hours with a magnetic stirrer. After evaporation and drying, the material was lightly crushed with an alumina mortar and sintered using SPS. The sintering conditions included a heating rate of 30°C/min, a pressure of 30 MPa, a hold time of 10 minutes and a vacuum atmosphere. The sintering temperature was adjusted in the range of 1200 to 1350 °C to obtain the apparent porosity required.

Table 1 Mixing ratio of sample

Sample No	Cr_2O_3 (mass%)	Al_2O_3 (mass%)
CA28-0	20	80
CA55-0	50	50
CA82-0	80	20
Cr100-0	100	0
CA28-20	20	80
CA55-20	50	50
CA82-20	80	20
Cr100-20	100	0

2.2 Corrosion test

The apparent porosity of the sintered object obtained as described above was measured by the Archimedes method. It was subsequently ground to form test samples with dimensions of 40 mm height, 10 mm width and 10 mm thickness. Corrosion tests with the composite slag were carried out on these test samples. Four test samples were used for each test. Rotary corrosion tests were carried out using the test device shown in **Fig. 1** at a temperature of 1500 °C, test time of one hour, rotational speed of 3 rpm and using a slag amount of 1.5 kg. The composite slag used for the tests included 41% CaO, 31% SiO_2 , 25.5% Al_2O_3 and 2.5% Na_2O generated in the waste melting furnace. The slag basicity of CaO/SiO_2 was 1.32.

2.3 Method

The contents of the sample and the slag after the test were measured by the calibration curve method using an X-ray fluorescence analyzer (SHIMADU EDX-800HS). The chemical form of the Cr(VI) compound generated in the samples after the

corrosion tests was identified using XRD (RIGAKU RINT-2000). The X-ray source used was CuK α . The diffraction conditions included a voltage of 40 kV, current of 100 mA, scanning speed (2 θ) of 2°/min and analysis range (2 θ) of 3~90°. An elution test based on the Agency of Environmental Notification No. 46⁹⁾ was carried out using the sample and slag after the corrosion test. This elution test was performed for a solid:liquid ratio of 1 : 10 and horizontal shaking time of six hours using a 500 ml polyethylene bottle. The suspension liquid after shaking was filtered and the Cr(VI) concentration eluted in the suspected solution obtained was measured using Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (Perkin Elmer Optima-5300DV). The elution test was carried out five times for each sample. An exploratory experiment indicated that the eluted Cr(VI) concentration was high. Therefore, the elution tests were subsequently carried out using a solid-liquid ratio of 1:100 in this study. Moreover, the Cr(VI) content in the sample and slag after the corrosion test was measured by method specified by the Ministry of Environment Notification No. 19¹⁰⁾. This was carried out by horizontally shaking a 5 g sample in a 200 ml solvent in a polyethylene bottle of 500 ml capacity for two hours. Filtration of the suspension liquid after shaking was then carried out and the Cr(VI) content was measured for the suspension solution obtained.

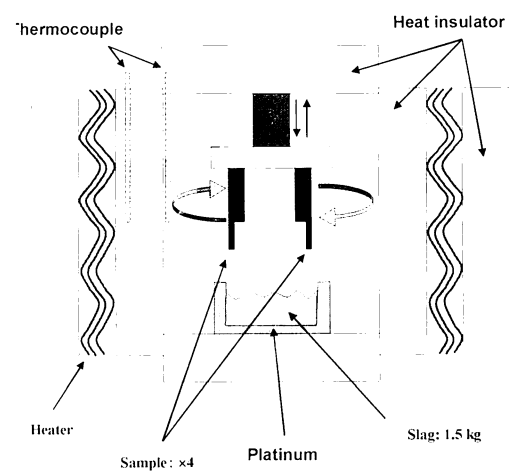


Fig.1 Outline of corrosion test device

3. Results and discussion

3.1 Slag

Table 2 shows the Cr₂O₃ content in the slag after the corrosion tests. There was a tendency for the Cr₂O₃ content in the slag to gradually increase with increasing Cr₂O₃ content in the sintered objects for either porosity. The Cr₂O₃ content in the slag for

20% porosity was a little higher than that for the case of 0% porosity.

Table 2 Cr₂O₃ content of slag after corrosion test

Sample	0%(Porosity)	20%(Porosity)
CA28	0.029%	0.062%
CA55	0.059%	0.065%
CA82	0.055%	0.075%
Cr100	0.049%	0.084%

Figure 2 shows the amount and elution concentration of Cr(VI) in the slag (Table 2) as measured by the elution test of the Agency of Environmental Notification No. 46 and the Ministry of the Environmental Notification No. 19. Thus, the tendency in the case of the 20% porosity was for both the amount and elution concentration of Cr(VI) to increase since the Cr₂O₃ content in the sintered objects was somewhat higher than in the case of 0% porosity.

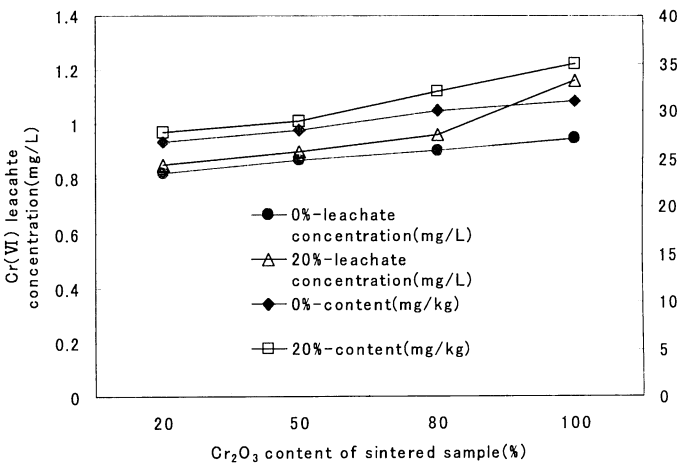


Fig.2 Cr(VI) amount change in slag

3.2 Sintered objects

Table 3 shows the apparent porosity values of the sintered objects as measured by the Archimedes method. It can be seen that these porosity values are generally similar to the value set. However, the porosity of the sintered object with 0% set porosity was not very close, with porosity of about 2-4%.

Table 3 The apparent porosity values of the sintered objects as measured by the Archimedes method

Sample	Porosity-0%	Porosity-20%
CA28	3.2±0.5	18.3±0.8
CA55	4.5±0.4	19.6±1.4
CA82	2.5±0.4	19.5±1.1
Cr100	1.2±0.7	18.4±0.8

Table 4 shows the contents of the slag components in the sintered objects after the corrosion tests. Thus, it is understood that a quantity of slag elements is contained in each sintered object. Moreover, a significant amount of slag compounds is also contained in the sintered object with 0% porosity. As explained previously, the sintered object with 0% set porosity actually had a porosity of 2-4%. It is thought that the slag compounds permeate from the pores even for small porosities.

Table 4 Slag element content in sintered samples after corrosion test

Sample	CaO(%)	SiO ₂ (%)	Na ₂ O(%)
CA28-0%	12.61	11.96	1.91
CA55-0%	9.23	11.04	1.88
CA82-0%	10.11	9.02	1.96
Cr100-0%	7.01	10.23	2.18
CA28-20%	10.86	11.57	2.06
CA55-20%	11.56	7.85	1.77
CA82-20%	10.12	8.88	1.88
Cr100-20%	13.04	13.79	2.27

Figure 3 shows the amount and elution concentration of Cr(VI) in the sintered object in Table 4 as measured by the elution test of the Agency of Environmental Notification No. 46 and the Ministry of Environmental Notification No. 19. The solid-liquid ratio of the elution test was adjusted to 1:100. This is because the Cr(VI) concentration in the leachate from the sintered object was very high. Thus, both the amount and leachate concentration of Cr(VI) had a tendency to increase with increasing Cr₂O₃ content in the sintered object. Especially, in the case of 100% Cr₂O₃ content in the sintered object, both the amount and leachate concentration of Cr(VI) increased considerably compared to the case for small amounts of Cr₂O₃. It was thus found that the Cr₂O₃ content had a major impact on the Cr(VI) concentration. Moreover, there was not a significant difference between porosities of 0% and 20%.

Figure 4 shows the XRD data for the sintered object with 20% Cr₂O₃ and 20% porosity after the corrosion test. Thus, generation of the Cr(VI) compound of CaCrO₄ was confirmed for both sintered samples. The Cr(VI) compound of CaCrO₄ is considered to be a general Cr(VI) compound generated by the reaction between Cr₂O₃ and the slag. The temperature range of CaCrO₄ generation is 600-1000 °C⁽⁴⁻⁷⁾. It is therefore thought that the CaCrO₄ is generated in the sintered object during cooling after the corrosion test. Moreover, the generation of the Cr(VI) compound of Ca₄Al₆CrO₁₆ was confirmed except CaCrO₄. Ca₄Al₆CrO₁₆ is very stable and therefore it is thought that it is easy for

Ca₄Al₆CrO₁₆ to remain in the sintered object regardless of temperature fluctuations^{9,10)}.

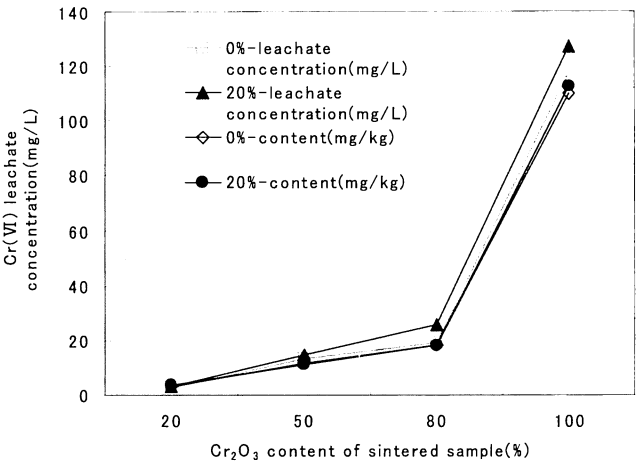


Fig.3 Cr(VI) amount change in sintered samples

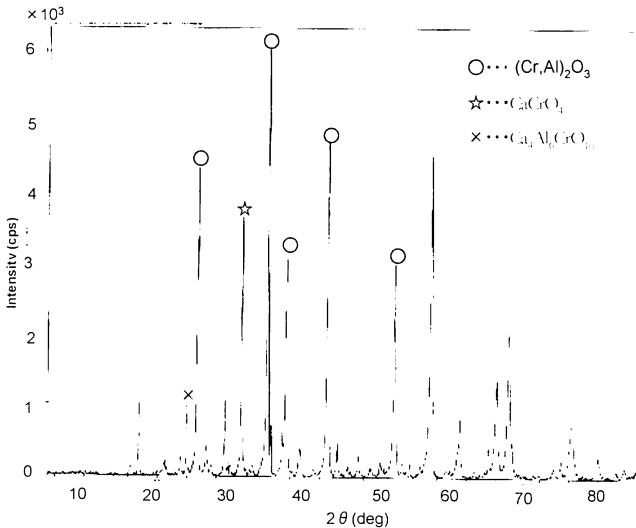


Fig.4 XRD result of CA28-20% sintered samples

4 Conclusions

In this study, corrosion tests were conducted on sintered objects containing Cr₂O₃ from a composite slag and the effect of apparent porosity on the generation of Cr(VI) compounds was investigated. The findings of the studies are shown below.

- 1) The effect of apparent porosity on the amount and leachate concentration of Cr(VI) compounds from both the slag and sintered object after the corrosion test was small.
- 2) It was suggested that the effect of the Cr₂O₃ content on the generation of Cr(VI) compounds was larger than the effect of the porosity.
- 3) In the sintered object, after the corrosion test, the generation of the Cr(VI) compound of Ca₄Al₆CrO₁₆ which is very stable in the temperature range of interest, was confirmed

except for the Cr(VI) compound of CaCrO_4 .

References

- 1) THE JAPAN SOCIETY OF INDUSTRIAL MACHINERY MANUFACTURERS : Present Situation and Data Collection of Eco-Slag Effective Use、2009
- 2) Yasuto Tuboi : Industrial waste and melting treatment technology Promotion of utilization of Eco-slag and JIS enactment、INDUST、Vol.22 No.10、pp10-13、2007
- 3) Takeo Urabe、Tomoaki Masuko : Investigation on damage mechanisms of refractories of arc-type ash melting furnace(II)、Tokyo Metropolitan Research Institute Report 、pp258-264、2001
- 4) Akira Yamaguchi : Usefulness and Problem of the Chrome-containing Refractory、Taikabutsu、57[6]、316-320、2005
- 5) Lee Y, Nassaralla C L : Minimization of Hexavalent Chromium in Magnesite-Chrome Refractory、Metall Mater Trans B , Vol.28B No.5、pp855-859、1997
- 6) Shinji Mizuhara、Takeo Urabe : Hexavalent Chromium Leachate With Slag and Refractories Obtained by Corrosion Tests of Refractories Including Chromium Trioxide for Wastes Melting Furnace、Taikabutsu、61[8]、385-392、2009
- 7) Agency of the Environment : The Agency of Environment notification No.46、1991
- 8) Ministry of the Environment : The Ministry of the Environment notification No.19、2003
- 9) Tomoyuki Maeda : Prevent of Hexavalent Chromium separation of Chrome-containing Refractory and Development of high corrosion resistance Cr_2O_3 -free refractory、Ceramics Okayama、Vol.18、pp2-7、2010
- 10) Shinji Mizuhara、Takeo Urabe、Akira Yamaguchi、Tomoyuki Maeda : Fundamental Study on the Formation Mechanism of Hexavalent Chromium Compounds from Refractories Including Chromium Trioxide for Waste Melting Furnace、Journal of the Japan Society of Material Cycles and Waste Management、Vol.21、No.5、pp170-177、2010