

解 説

サーボモーター駆動スクリーブレス

榎本すみれ*, 榎本良夫*, 溝田恭夫**

*榎本機工株式会社 〒252-0101 神奈川県相模原市緑区町屋 1-1-5

**一般財団法人 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番地18

Screw Press Technology Driven by Servo Motors

Sumire ENOMOTO*, Yoshio ENOMOTO* and Yasuo MIZOTA**

*ENOMOTO MACHINE CO., LTD. 1-1-5 Machiya, Midori-Ku, Sagami-hara-City, Kanagawa-Pref., 252-0101, JAPAN

**Okayama Ceramics Research Foundation. 1406-18 Nishikatakami, Bizen, Okayama, 705-0021, JAPAN

キーワード：耐火物成形用スクリーブレス, サーボモーター駆動方式 (フリクション式でない), メンテナンスフリー, 省エネ高精度, プログラムモード操作

1 はじめに

定形耐火物用成形機は、フリクションプレス(フリクションスクリーブレス), 油圧プレス, 振動プレス, アイソスタティック・プレスに大別され, 前の二者が使用の大半を占めている (図1, 図2)。なかでもフリクションプレ

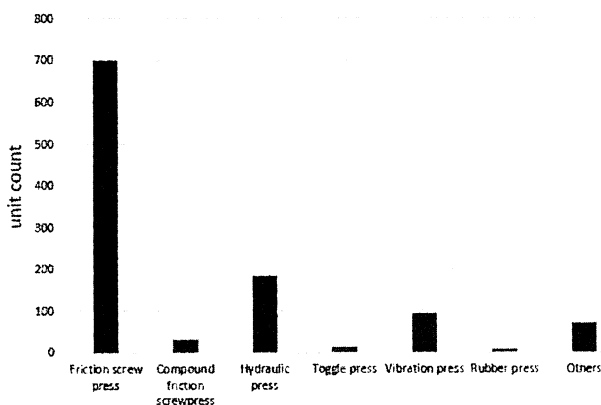


Fig. 1 Number of form machines for refractories in Japan (1982).

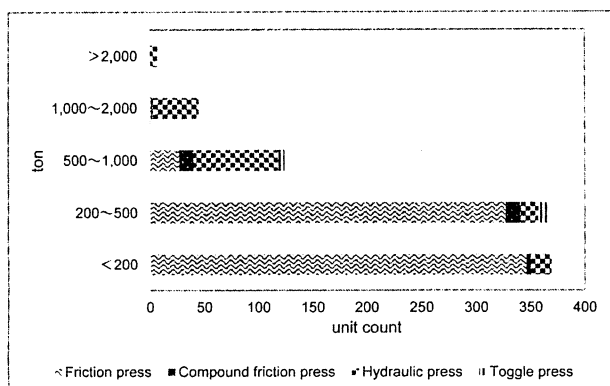


Fig. 2 Unit count grouped by capacity in Japan (1982).

スはネジ機構を持つスクリーブレスであり, 現在ではネジの回転に摩擦駆動でなくモーター直動のサーボモーター駆動スクリーブレスが製造されている。

そこで, ここでは1章の概要に続き, 2章において定形耐火物成形におけるプレスの種類を概観し, 3章にてサーボモーター駆動スクリーブレスの詳細を述べ, フリクションスクリーブレスとサーボモーター駆動スクリーブレスの比較を行い, 4章でこれからの定形耐火物におけるサーボモーター駆動スクリーブレスの導入可能性を述べる。また, 本報末尾に文献を載せた。

2 耐火物の成形

2.1 耐火物成形用プレス

冒頭で述べたように, 定形耐火物用の成形機は1. フリクションスクリーブレス, 2. 油圧プレス, 3. 振動プレス, 4. アイソスタティック・プレスに大別される。ここでは, それぞれのプレスの機構を概観する。

2.1.1 フリクションスクリーブレス

オネジ(スクリーブ)の回転イナーシャを塑性加工エネルギーに変換する機械プレス。軸で繋がれた2枚のフリクションディスクとフライホイールの摩擦により, スクリーブの上下を制御する。近年ではマグネシアカーボンレンガの成形に真空脱気装置を接続したプレスが用いられている。

2.1.2 油圧プレス

オイルにかかる加圧力で塑性加工をする液圧プレス。

2.1.3 振動プレス

振動しながら圧力を上げる油圧プレス。

2・1・4 アイススタティック・プレス

アイススタティック (Isostatic) は平衡の意。水圧を利用した液圧プレスである。型にゴムを使用するため、ラバープレスとも呼ばれる。製鋼における連続铸造用ノズルの成形に用いられる。

3 サーボモーター駆動スクリュープレス

3・1 フリクションスクリュープレスからサーボモーター駆動スクリュープレスへ

近年熱間鍛造も精密化が進み、高速成形可能なスクリュープレスの特質から、温間域での鍛造にも用途が拡大し、それと共にプレスに対する高精度化の要求も高まって来ている。最近指摘されている要望は下記の3点が挙げられる。

(1) 加圧エネルギーのより均一化

スクリュープレスでは加圧時にフライホイールエネルギーがすべて消費され、フライホイールの回転数制御によって加圧力の大小を調整する。(ハンマーの落下速度の調節で加圧力を制御するのと同じと考えて差し支えない)従来の摩擦駆動方式(フリクションスクリュープレス)では、フライホイールの回転をエンコーダーで検知して回転エネルギーを制御する方式が採用されてから加圧力の繰り返し精度は格段に向上した。しかしながら、摩擦クラッチ部の熱変動でクラッチオンの際の起動特性が変化してしまい(起動カーブの角度が変化する)、クラッチオフのタイミングがずれて若干のエネルギー変動が起きてしまうことが指摘されていた。たとえば完全自動運転時、定常運転中ほとんどエネルギー変動はないが、突発停止や微調整のための一時停止の間にクラッチ板(フリクションホイール)が冷却されてしまい、再起動直後のエネルギーが変動してしまうようなことが起こる。

(2) クラッチライニングの長寿命化

摩擦部が線接触であるため、ライニング材には柔軟性・

耐熱性が要求され、一般に天然皮革(牛・水牛等)が使用されている。天然皮革の保革処理をしすぎると滑ってパワーが出ない。一方で、保革処理をしないと加圧のバラツキが少ないものの寿命が短くなる。連続運転中はプレスなるべく停止させたくないで、この問題解決は大きな要望事項である。また、メンテナンスコストの低減が強く要求されている。

(3) 最適な稼働率

フリクションプレスはフライホイールエネルギーを成形時にすべて使用するのでパワフルであるが、その反面小物を加工する場合、フライホイールの回転を落としてエネルギーダウンさせないと過負荷となってしまうので稼働率が下がってしまう欠点も持ち合わせている。

3・2 サーボモーター駆動スクリュープレスの利点

これらの要求のほとんどを解決したものが、サーボモーター駆動スクリュープレスである(図3)。サーボモーター駆動の利点を以下の3点にまとめた。

- (1) サーボモーターでフライホイールの回転数を基本的に直接制御するので、毎回加圧直前のフライホイール回転数とエネルギーにばらつきが発生しない。自動運転中の加圧力のばらつきについて、従来のフリクションスクリュープレスとサーボ駆動機(400ton)との比較を図4で示す。なお、図4の備考としてサーボ駆動機の場合、ラム速度を計測すると鍛造前の速度はほとんど均一。図中に示したサーボ機の荷重がばらつくことは、素材のボリュームや素材加熱温度、潤滑条件などの影響が出たためであり、荷重ばらつきはプレスのエネルギーのばらつきではない。
- (2) 摩擦駆動では無いので当該消耗部品が無い(汎用サーボモーターを使用する機種においてはモーターをフラ

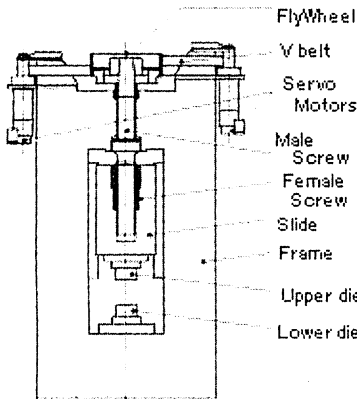


Fig. 3 Structure of Screw press driven by servo motors

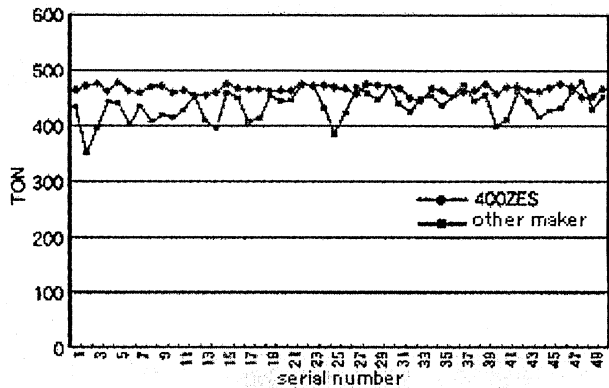


Fig. 4 Comparison of pressure variability between the servo motor screw press (4000kN) and a friction screw press

榎本すみれ他 サーボモーター駆動スクリープレス

イホイールに連結するベルトの消耗はあるが、寿命は約700万ショットあり規格品が安価に購入可能である)。

- (3) 小さな加圧力セットの場合、スライドは高速でアプローチした後減速し弱打するプログラムが自動的に実施されるので、小さな素材を鍛造しても一行程の時間が長くなる事が無い。なお上昇時の加速・減速・上限での停止も最速で、なんら調整の必要も無く運転できる。

サーボモーター駆動スクリープレスなら、安定した荷重で精密な成形が可能である。また、荷重や加圧端位置などの鍛造条件はタッチパネルで簡単に設定でき、それらのメモリー機能を搭載している。さらにロボットを使った自動化ラインに組み込み可能である。ほぼメンテナンスフリー、圧縮空気の消費なし、サーボモーターの回生電力により、フリクションスクリープレスより30～50%省エネである。

3・3 サーボモータースクリープレスの活用実例

前項ではフリクションスクリープレスとサーボモーター駆動スクリープレスの比較を行ったが、ここでは従来サーボモータースクリープレスが活用されてきた製品を紹介する。熱間および温間鍛造用スクリープレスとして、能力はフリクションを含め50ton～2000tonのものが製造されている。

3・3・1 腕時計のフレーム

図5 (a) は腕時計のフレームとなる真鍮を100ton, 700℃の熱間鍛造によって加工回数1回で成形したものである。加工条件は据えこみ、半密閉型鍛造、密閉型鍛造である。図5 (b) はステンレス板材を50tonの冷間鍛造によって加工回数1回で成形したものである。他にも、このような腕時計ケースは主に50ton～200tonまでのプレスで、チ

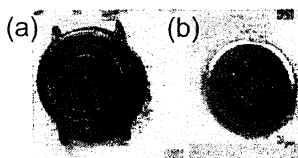


Fig. 5 Frames for watch.

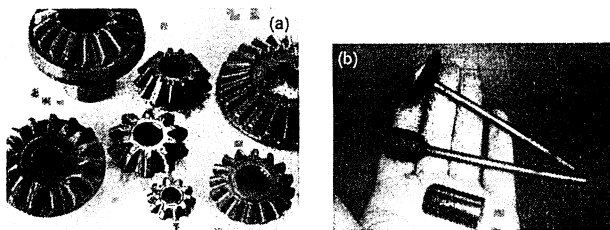


Fig. 6 Automobile parts.

タンやステンレスを鍛造して作られる。

3・3・2 自動車部品

現在スクリープレスの最も多い鍛造品は自動車部品である。図6 (a) は300ton～1250tonの能力のプレスで鍛造したベベルギア、ディファレンシャルギアであり、材料はクロムモリブデン鋼である。図6 (b) は押し出し工法で成形したエンジンバルブであり、一連では200ton、二連では400tonのプレスを用いる。素材はニッケル鋼である。材料は高周波炉で加熱する。

3・3・3 水栓金具 (中空鍛造)

図7は材料が黄銅の水栓金具である。成形時のプレス能力は300ton, コアドフォーミングによる熱間・温間鍛造で成形したものである。中空鍛造のために開発された複合装置をスクリープレスに組み込んだことによって、成形品の歩留まり向上、後加工の省略・短縮、加えて鋳造からの移行を実現した。

中空構造の成形は、スライドが下降して上型と下型が密着して材料を挟み込んだ後に、材料側面に穴を成形するピン(1～4本程度)が水平方向から飛び込む方式をとる特殊装置(中空装置あるいはサブプレスと呼ぶ)をベッド上に組み込んで可能となる。この装置は取り外し自在で、外せば普通のスクリープレスとして使用できる。

3・3・4 軸物の鍛造

スライドをネジ機構により引き上げてから加圧する特異な構造を持ったスクリープレスによる鍛造で、長い材料の頭部だけの鍛造(アプセッティング)に大きなメリットがある。昔から太物・長尺ボルトの頭の部分の熱間鍛造(六角あるいはキャップスクリー)に好んで使われてきたが、操作に極端な熟練を要していた物をサーボ駆動化した(サーボ機の前に、電子・空圧制御方式のフリクション駆動型を開発し好評を得ていたが、サーボの開発完了により、生産機のほとんどがサーボ化した)。アプセット工法は、軸端を鍛造で膨らませて成形する塑性加工である。基本的

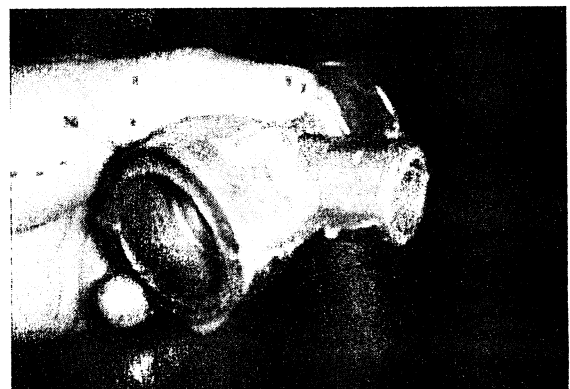


Fig. 7 Valve body.

にはかなり長い材料が投入される事と、座屈させない工法をとる事の2点に留意すれば良い。軸付歯車、ボルト、リアアクスルシャフト、エンジンバルブ、2輪ハーフクラックなど多くの製品が鍛造されている。長軸物の塑性加工は座屈に配慮しなければならず、一般に3～5工程の逐次鍛造加工がされている。図8は1250tonのプレスによる鍛造品で、素材はクロムモリブデン鋼である。

3・3・5 その他

サーボモータースクリュープレスを用いて多種の加工法・素材による製品加工が可能である（図9および表1）。

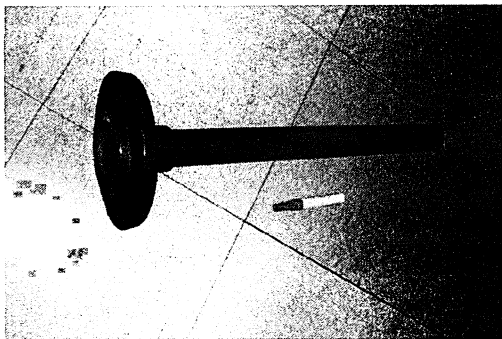


Fig. 8 Rear axle shaft.

4 定形耐火物成形におけるスクリープレス導入に期待されること

サーボモーター駆動スクリープレスの導入により、成形の高精度化、メンテナンスの簡易化、高稼働率、プログラムモードでの使用、更に30%～50%の省エネが期待される。現在、経済産業省の取組により、設備投資の初年度一括償却が申請可能である。

耐火れんがへの進出については、従来フリクションプレスに装着されてきた真空アタッチメントは装着可能であ

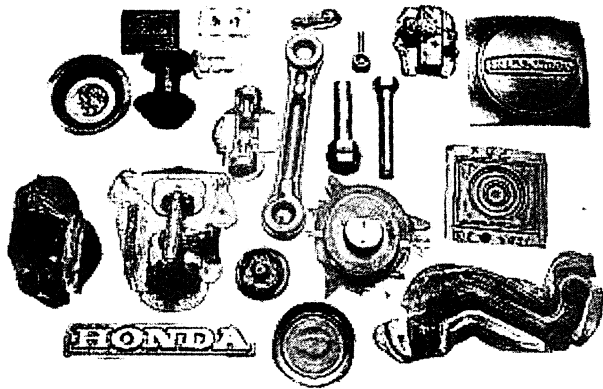


Fig. 9 Various uses.

Table 1 Various methods, material and examples of products.

Process	Hot, warm forging in general, cold forging of thin plate, powder compacting products, straightening and Casting forging	
Target Material	All kinds of steel material including stainless steel. Aluminum (including A4000). Titanium, magnesium, brass, copper, bricks, tile, etc.	
Forging Product Example	Aircraft component	turbine blades, specific bolts
	Automobile component	engine valve, differential gear, bevel gear, synchronizer gear, rear axle shaft, propeller shaft end, piston, safety belt metal, air conditioning part, axial gear, uneven pitched rack, locker arm, transmission lever
	Two-wheel component	dog gear, half crank, piston, connecting rod
	Bicycle component	crank
	Heavy industry	hook, wheel
	Hydraulic & pneumatic	valve body, various joints
	Gasworks	propane valve, burner head and various joints
	Waterworks	ball valve, gate valve, water meter, various joints, drain flange, bathtub component, flange nut, water faucet hardware
	Housing component	knob component
	Wristwatch	watch case, rear lid, wristband
	Sewing machine	connecting rod
	Electric appliances	air conditioner valve, magnesium part, various terminals
	Fastener	large diameter hot forging bolt, T-bolt, iron tower component, railroad nail, railroad component
	Leisure goods	golf head, golf iron, fishing reel
	Kitchen appliances	aluminum bowl, spoon, knife, fork, cooking knife
	Accessories, craft art	tiepin, button, accessory, buckle, badge, medal, name plate, doll decoration, shrine & temple goods, key holder, handcraft goods, trophy
	Cutlery	scissors, medical appliance, wrought tool, glasscutter, nail clipper, bottle opener
	Miscellaneous	various hand tools, brick, tile

る。また、異型のれんがについては、従来の押し出し工法によるパイプや棒材からの応用が見込まれる。

他には、叩き方で成形結果が変わるかどうか、粉末冶金からの知識を応用できないかなどの案がある。粉末冶金については、マグネシウムの廃材チップをスクリープレスで何度も叩き、圧縮体の成形に成功している (図10)。

今後耐火物成形へのサーボ駆動スクリープレスの導入として、マグネシアカーボン質耐火物などで様々な形状でトライし、フリクション式との比較・評価をしたい。

5 まとめ

本報では、第1章で定形耐火物成形におけるサーボモーター駆動スクリープレスの導入を取り上げ、第2章で従来用いられてきた成形機を概観し、第3章でサーボモーター駆動スクリープレスの紹介をした。それらを鑑み、第4章では定形耐火物成形におけるスクリープレスの導入可能性を議論した。今後は実際の試験を計画し、サーボモーター駆動スクリープレスによる定形耐火物の成形可能性を追求したい。

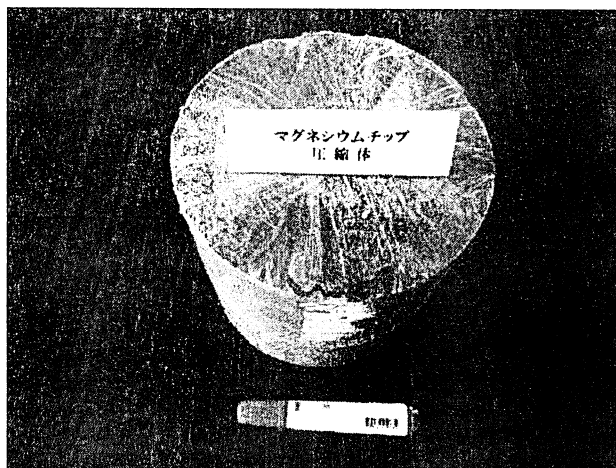


Fig. 10 Compressed magnesium.

文献

- 1) 一般財団法人岡山セラミックス技術振興財団, “TAIKABUTSU入門書 第3版” (2014).
- 2) 榎本良夫, “スクリープレス導入マニュアル” (2008).

Al₄SiC₄の封孔作用による炭素含有耐火物の低気孔率化

星山泰宏, 高長茂幸

一般財団法人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

Porosity Reduction of Carbon Containing Refractories by Pore Filling Effect of Al₄SiC₄

Yasuhiro HOSHIYAMA, Shigeyuki TAKANAGA

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

1 はじめに

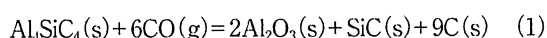
温度変動のある炉で使用される耐火物は、使用温度域において通常8~20%程度の気孔率を有しており、この点がエンジニアリングセラミックス等の緻密質セラミックスとは大きく異なる。耐火物は気孔を有することによって温度変動の厳しい条件下でも長期に渡って破壊(熱スポーリング)することなく使用することが可能で、気孔は耐火物の重要な構成要素と言える。また耐火物に要求される基本的な性能として容積安定性があるが、高温下で容積を一定に保つには、適度な気孔を有しながら焼結、収縮を防止しなければならない。このことから数mm~数十μmの骨材粒子を使用し骨材同士を干渉させて収縮を防止する粒度配合技術が誕生し、現在に至るまで耐火物の組織設計の基本となっている。骨材と微粉を組み合わせることで組織を形成させるので、必然的に耐火物には一定量の気孔が含まれることにもなっている。

重要な構成要素でありまた必然的に導入される気孔であるが、耐火物の耐食性や耐摩耗性などを向上させる際には、気孔を極力減らすことが求められる。一般的に、耐火物の気孔を低減させる方法として次の方策がとられている。

- ①緻密な原料を骨材に使用する
- ②残留分の多いバインダーを選定する
- ③高密度充填に適した粒度分布となるように粒度配合を調整する
- ④成形条件を最適化して緻密に充填する
- ⑤加熱、焼成工程で永久膨張が起こらないように工夫する
- ⑥タール含浸などで気孔を充填する
- ⑦添加物の反応膨張を利用して気孔を低減する

それぞれの項目において現在も改良が進められているが、中でも高温の化学反応を利用する⑦項については、今後さらに発展する可能性が秘められていると思われる。

本稿で紹介する新規合成原料Al₄SiC₄¹⁻¹⁰⁾の封孔効果も⑦項に該当する気孔低減技術であり、(1)式の反応による体積膨張を利用するものである。



この反応が進行したときの体積変化は理論値で+116%(Cの比重を1.6とした場合)と計算され、大きな体積膨張を伴うことから、これをうまく利用して気孔率の低減を図ろうとする手法である。以下、Al₄SiC₄の反応機構¹¹⁾と耐火物への適用事例¹²⁻¹⁴⁾を紹介する。

2 Al₄SiC₄の反応機構

炭素含有耐火物中におけるAl₄SiC₄の高温下での反応機構を明らかにするために、Al₄SiC₄と黒鉛とを組み合わせたAl₄SiC₄-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¹¹⁾。

2・1 実験方法

Al₄SiC₄粉末は、Al粉末(99%, -63μm)、Si粉末(98%, -45μm)、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ボールミルで乾式混合し、得られた粉末を黒鉛のつぼ中、Ar雰囲気下で1700℃-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乾式粉砕して20μm以下の粉末とし、供試原料とした。また、作製した粉末を通電加圧焼結法(SPS)を用いて焼結させ、緻密体を得た後に粉砕して、45~300μmのAl₄SiC₄緻密粒とし、供試原料とした。作製したAl₄SiC₄粉末または粒に鱗状黒鉛(99%, -150μm)を組み合わせるAl₄SiC₄-C質の試料とした。Al₄SiC₄と鱗状黒鉛(質量比で3:7)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℃-6hの熱処理を行って供試試料とした。

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等を想定して炭素粉末中で焼成した。焼成は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3h保持した後に放冷する条件で実施した。焼成後の試料を切断、研磨して、Al₄SiC₄粒近傍の反応状況をSEM、EPMAを用いて調査した。

2・2 結果および考察

Al₄SiC₄粉末を使用した場合の結晶相の変化を図1に示

投稿責任者: 星山泰宏

星山泰宏他 Al_4SiC_4 の封孔作用による炭素含有耐火物の低気孔率化

す。 Al_4SiC_4 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。1000℃から $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ とSiCが生成し始め、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、1500℃ではほぼ消失している。わずかにAION ($\text{Al}_5\text{O}_3\text{N}_7$) の生成が認められるが、 Al_4C_3 の生成は認められない。この結果から炭素中の Al_4SiC_4 は高温下で反応して主に $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ とSiCを生成することがわかり、(1) 式が進行することが理解される。

図2に還元焼成後の微構造解析結果を示す。 Al_4SiC_4 粒の内部は緻密なまほとんど変化しておらず、粒の表面に厚さ10～20 μm の反応層が認められることから、 Al_4SiC_4 は粒の表面から内部へと反応が進行することがわかる。元素の分布を見ると、反応層では 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。これらの分布状態をより明確に示すために、反応層近傍を拡大して線分析による元素分布測定を行った。結果を図3に示す。反応層中では Al_4SiC_4 粒内に比べてAlが少なく、SiとCが多く存在している様子がわかり、SiCが生成していることが推測される。また、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 を形成したことを示している。

このAlの移動現象は、熱力学データから求まる安定相と平衡蒸気圧の関係から説明することができ、図4に示す反応モデルを提唱している¹¹⁾。このモデルでは、 Al_4SiC_4 表面のAl成分は Al(g) および $\text{Al}_2\text{O(g)}$ として蒸発、拡散し((2), (3) 式)、周辺組織の空隙内でCOガスと反応して $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{C}$ として凝縮し((4), (5) 式)、気孔を低減すると考える。なお(2), (4) 式および(3), (5) 式は、いずれも全反応式が(1)と同じになる。Alが蒸発したあとにはSiCとCが取り残されるため、これが反応層として観

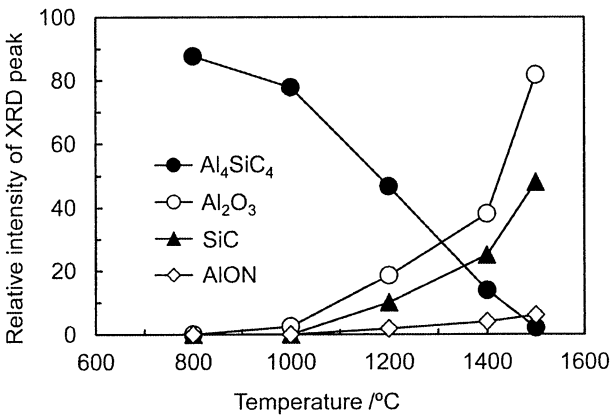


Fig. 1 Mineral phase change of Al_4SiC_4 -C sample after heating.

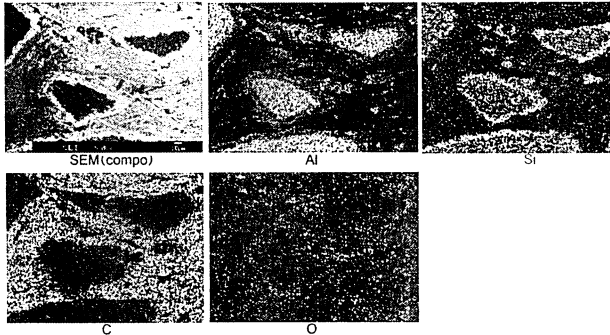


Fig. 2 EPMA images of Al_4SiC_4 -C sample after heating at 1500°C.

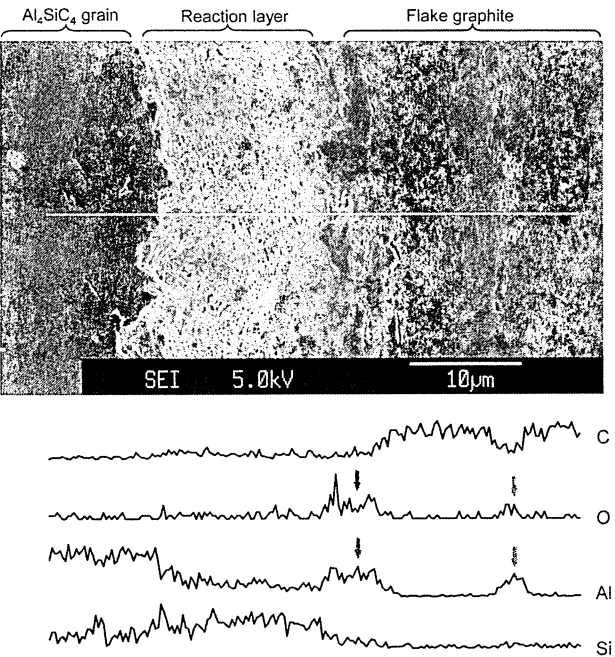


Fig. 3 EPMA line analysis of Al_4SiC_4 -C sample after heating at 1500°C.

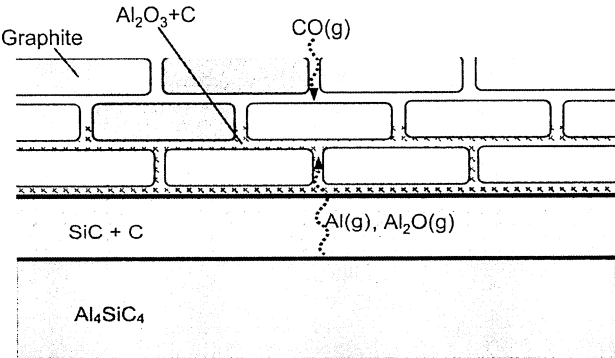
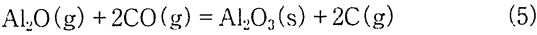
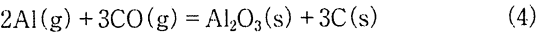
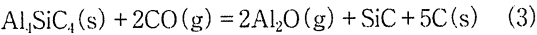
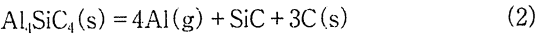


Fig. 4 Reaction model of Al_4SiC_4 grain in the carbon.

察されることになる。



Al₄SiC₄からAlが蒸発して周辺の空隙内でAl₂O₃+Cを析出する反応は、気孔を効率良く充填する封孔効果をもたらし、低気孔率化に有効に作用すると考えられる。

3 炭素含有耐火物への応用

3・1 添加物としての利用

炭素含有耐火物の代表的な材質であるマグネシアカーボン（以下MgO-Cと表記）およびアルミナ-カーボン（以下Al₂O₃-Cと表記）質耐火物に、Al₄SiC₄を添加物として使用したときの気孔率低減効果を検討した^{12, 13)}。

3・1・1 実験方法

Al₄SiC₄の添加検討は、MgO-CおよびAl₂O₃-C質耐火物の添加物として多用されている金属AlおよびSiCと比較しながら行った。Al₄SiC₄は2.1項と同様の方法で作製した粉末および粒を使用した。表1、表2に作製したMgO-CおよびAl₂O₃-C質耐火物試料の構成内容を示す。各配合物を混合、混練の後、127MPaで加圧成形し、200℃-6hの熱処理を行って供試試料とした。作製した試料を炭素粉末に埋設した状態で還元焼成し、特性を測定した。

3・1・2 結果および考察

図5、図6に、MgO-Cおよび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、800℃で熱分解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添加物の反応を反映したものとなる。いずれの材質においても、金属AlやSiCでは狭い温度範囲でのみ重量が増加してそれより高温では停滞しているのに対して、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。

MgO-CおよびAl₂O₃-C質試料の還元焼成後の見掛気孔率を図7、図8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、いずれの材質においても、Al₄SiC₄を添加した試料は温度の上昇とともに直線的に減少している。一方、金属AlやSiCを添加した試料では、ある限られた温度域でのみ気孔率の低減効果が見られ、それより高温では効果が停滞、喪失している。すなわち、Al₄SiC₄は耐火物組織の低気孔率化をもたらす、その効果は金属Alや

Table 1 Composition of MgO-C samples

(mass%)			
No.	1	2	3
Fused magnesia -1mm	80	80	80
Flake graphite -150 μm	20	20	20
Al -75 μm		ex.3	
Al ₄ SiC ₄ -20 μm			ex.3
Phenol resin	ex.4	ex.4	ex.4
Hexamethylenetetramine	ex.0.4	ex.0.4	ex.0.4

Table 2 Composition of Al₂O₃-C samples

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

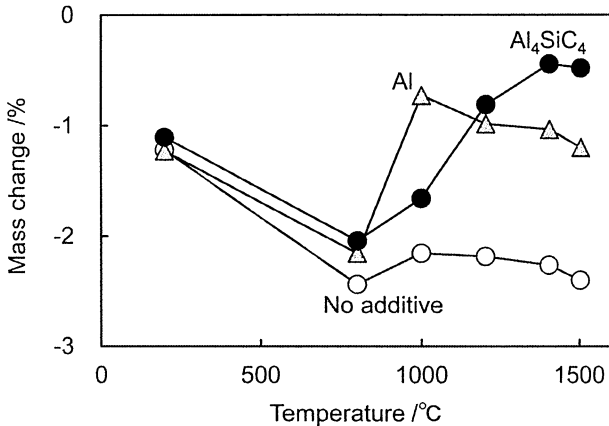


Fig. 5 Mass change of MgO-C samples at heating for 3h.

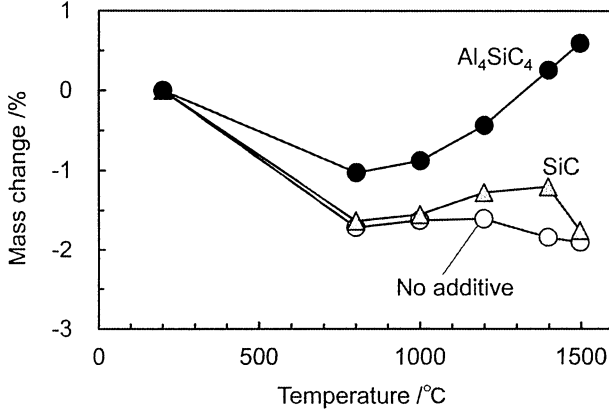


Fig. 6 Mass change of Al₂O₃-C samples at heating for 3h.

星山泰宏他 Al_4SiC_4 の封孔作用による炭素含有耐火物の低気孔率化

SiC よりも高温域まで持続することが理解される。気孔率が小さくなるほど耐火物の耐食性、耐摩耗性、耐酸化性は向上することから、 Al_4SiC_4 の添加によってこれらの特性改善が期待される。

図9に $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 質試料の還元焼成後の平均気孔径を示す。

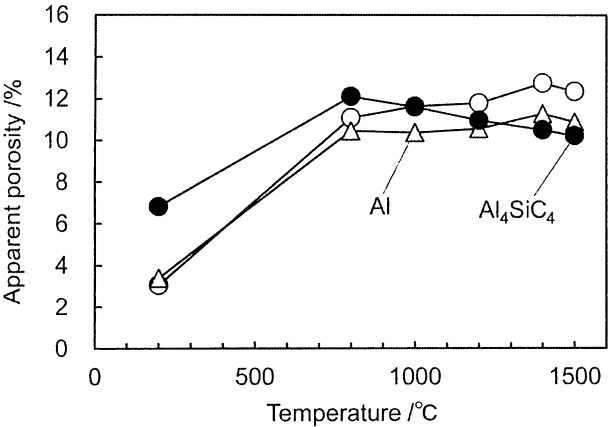


Fig. 7 Apparent porosity of MgO-C samples after heating for 3h.

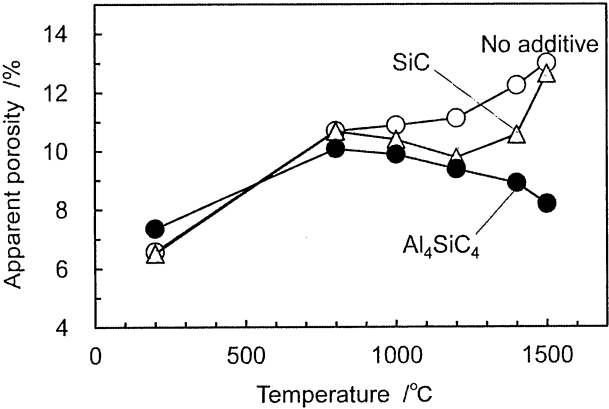


Fig. 8 Apparent porosity of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ samples after heating for 3h.

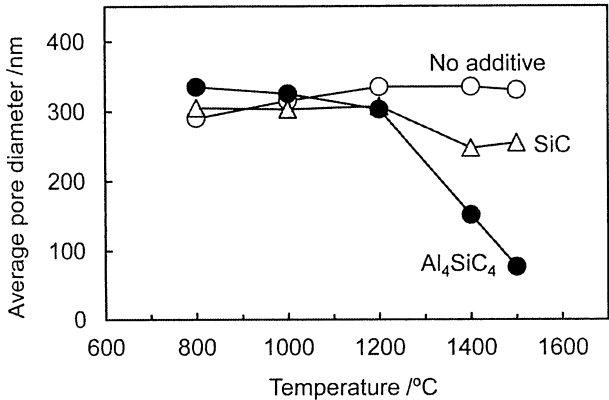


Fig. 9 Pore diameter of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ samples after heating for 3h.

Al_4SiC_4 を添加した試料は1200℃から1500℃にかけて顕著に減少しており、気孔径の縮小効果が大きいことが分かる。2項で述べた蒸発凝縮反応による封孔作用によって、気孔率が減少するとともに、ガスの拡散経路、すなわち空隙の大きさが縮小するものと推測される。気孔径が小さくなるほど耐酸化性に優れると考えられることから、 Al_4SiC_4 の添加によって特性改善に有効に作用することが期待される。

3・2 主原料としての利用

Al_4SiC_4 の封孔効果をより積極的に利用することを考え、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 質耐火物に Al_4SiC_4 粉末を主原料として多量に配合することによって、高温下で気孔の少ない緻密な耐火物組織を形成させる手法について検討した¹⁴⁾。

3・2・1 実験方法

Al_4SiC_4 は2・1項と同様の方法で作製した粉末を使用した。表3に作製した $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_4\text{SiC}_4\text{-C}$ 質試料の構成内容を示す。比較用として炭化物無添加のものと、 Al_2O_3 微粉の全量25%を Al_4SiC_4 粉末に置換したものを作製した。各配合物を混合、混練の後、150MPaで加圧成形し、200℃・10hの熱処理を行って供試試料とした。作製した試料を炭素粉末に埋設した状態で還元焼成し、各種特性を測定した。

3・2・2 結果および考察

図10、図11に2時間還元焼成したときの重量変化および嵩比重を示す。 Al_4SiC_4 配合試料では1200℃を超える温度

Table 3 Composition of the samples

		(mass%)	
No.		1	2
Fused alumina	-1mm	60	60
	-75 μm	25	
Flake graphite	-150 μm	15	15
Al_4SiC_4	-20 μm		25
Phenol resin		ex.4	ex.4
Hexamethylenetetramine		ex.0.4	ex.0.4

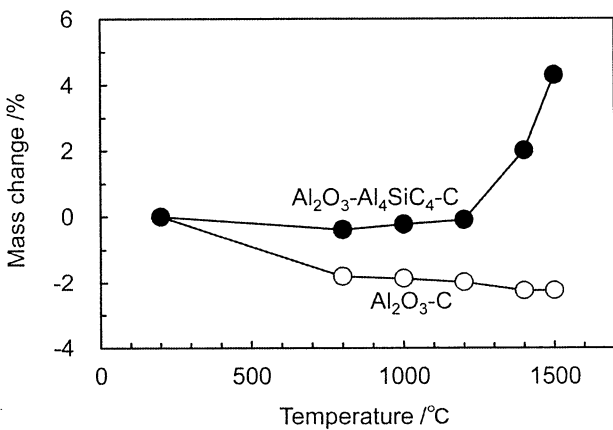


Fig. 10 Mass change of the samples at heating for 2h.

域で顕著な重量増加が見られ、それに伴って嵩比重も増大している。図12に $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_4\text{SiC}_4\text{-C}$ 試料の還元焼成後の見掛け気孔率を示すが、2 h焼成後では1200℃以上で気孔率が著しく低下して1500℃では見掛け気孔率が9.7%まで低下しており、800℃の半分以下の気孔率となっている。実炉を想定した20hの長時間焼成後では更に気孔率が低下し、1500℃では見掛け気孔率が3.7%に達しており、800℃のおよそ1/5にまで気孔率が低下している。高温下で (1) 式の反応が進行することによって組織中の空隙が反応生成物によって充填され、重量と密度が増加し、気孔率も大幅に低下しているものと考えられる。また図13には20h焼成前後の残存線変化率を示しているが、一連の反応が進行する際にも線変化はほとんど認められず、(1) 式による体積膨張が全て組織中の空隙充填に作用していることがわかる。2項で述べたように、 Al_4SiC_4 の封孔作用が気相を介して進行することによって、効率良く気孔を減少させていることが理解される。

1500℃ - 20時間焼成後の微構造を光学顕微鏡で観察した

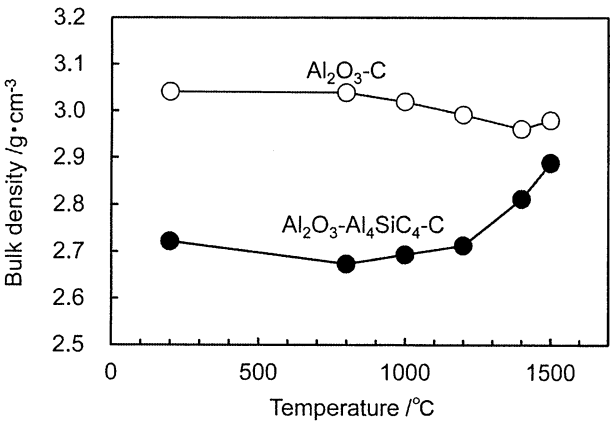


Fig. 11 Bulk density of the samples after heating for 2h.

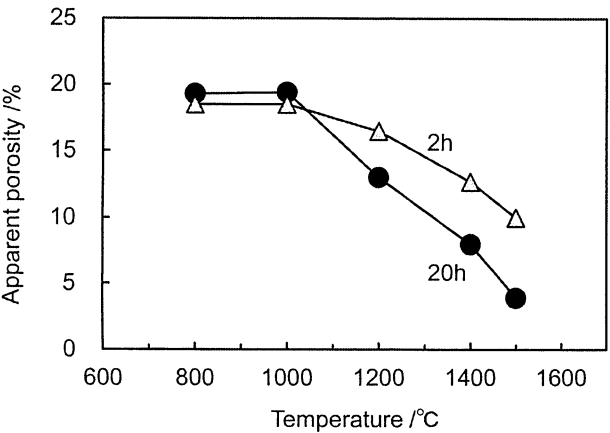


Fig. 12 Apparent porosity of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_4\text{SiC}_4\text{-C}$ sample after heating.

例を図14に示す。 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 質ではアルミナと黒鉛の粒子間に空隙が多く見られるが、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_4\text{SiC}_4\text{-C}$ 質では、数 μm 以下の微小な粒子からなる反応生成物が、組織の空隙をくまなく充填している状況が観察される。これらの微小粒子群は、数 μm 以下の狭い隙間にまで密に充填されている。上述の封孔作用によって、組織中の気孔が効率よく充填され、気孔が減少している様子が認められる。

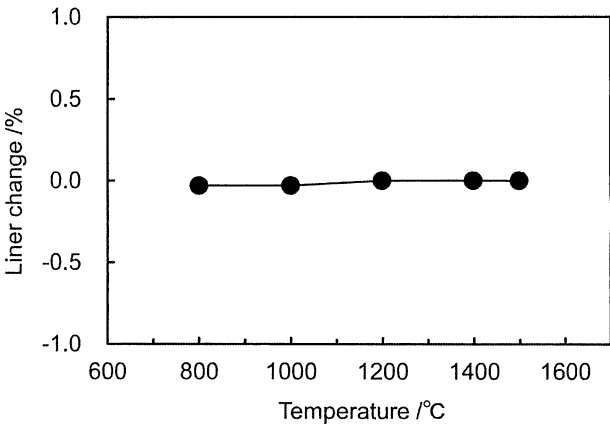


Fig. 13 Liner change of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_4\text{SiC}_4\text{-C}$ sample at heating for 20h.

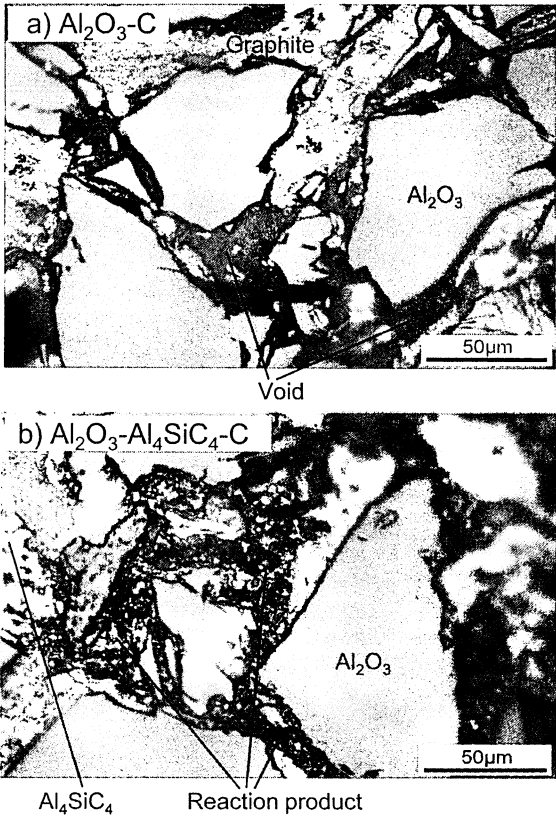


Fig. 14 Microscopic texture of the samples after heating at 1500℃ for 20h.

星山泰宏他 Al_4SiC_4 の封孔作用による炭素含有耐火物の低気孔率化

4 まとめ

高温下反応を利用した低気孔率化の一例として、 Al_4SiC_4 を炭素含有耐火物に適用した事例を紹介した。要点をまとめると以下ようになる。

- (1) Al_4SiC_4 は1200℃以上でCOガスと反応して封孔作用を発生し、気孔が減少すると共に気孔径も小さくなる。
- (2) その反応機構は、 Al_4SiC_4 から蒸発したAl (g)、 Al_2O (g)が拡散して周辺の空隙でCOガスと反応して Al_2O_3 とCを析出して空隙を充填するものと考えられ、一種の蒸発凝縮反応によって空隙を効率良く充填する効果をもたらす。
- (3) Al_4SiC_4 の適用は、添加物としての利用に加えて、主原料としての可能性も考えられ、後者の実験例では気孔率20%の材質が1500℃-20h焼成によって気孔率4%にまで低下する結果を得た。

本稿で解説した手法は、原料選定、配合、成形、加熱、含浸といった製造工程を経た後にも存在する気孔を、高温下での内部反応によって大幅に減少させることができるもので、今までにないユニークな技術と言える。今後の応用展開に期待したい。

文献

- 1) S.Zhang, A.Yamaguchi: J. Ceram. Soc. Japan, 103 [1] 20-24 (1995).
- 2) O.Yamamoto, M.Ohtani, T.Sasamoto: J. Mater. Res., 17 [4] 774-778 (2002).
- 3) K.Inoue, A.Yamaguchi, S.Hashimoto: J. Ceram. Soc. Japan, 110 [11] 1010-1015 (2002).
- 4) K.Inoue, A.Yamaguchi: J. Am. Ceram. Soc., 86 [6]

1028-1030 (2003).

- 5) K.Inoue, S.Mori, A.Yamaguchi: J. Ceram. Soc. Japan, 111 [5] 348-351 (2003).
- 6) R.Wills, S.Goodrich: Ceram. Eng. Sci. Proc., 26 [3] 181-188 (2005).
- 7) J.Zhao, W.Lin, A.Yamaguchi, J.Ommyoji, J.Sun: J. Ceram. Soc. Japan, 115 [11] 761-766 (2007).
- 8) J.S.Lee, S.H.Lee, T.NISHIMURA, H.TANAKA: J. Ceram. Soc. Japan, 116 [6] 717-721 (2008).
- 9) S.Zhang, A.Yamaguchi: J. Ceram. Soc. Japan, 103 [3] 235-239 (1995).
- 10) S.Zhang, A.Yamaguchi: Proceedings of UNITECR'97, Vol.2 (1997) pp.861-869.
- 11) 星山泰宏, 山口明良, 隠明寺準治: 耐火物, 61 [10] 548-555 (2009).
- 12) 星山泰宏, 隠明寺準治, 山口明良: 耐火物, 60 [10] 540-548 (2008).
- 13) 星山泰宏, 隠明寺準治, 山口明良: 耐火物, 61 [6] 290-294 (2009).
- 14) 星山泰宏, 高長茂幸: 耐火物, 66 [8] 381-384 (2014).

著者紹介



星山泰宏

2006年より岡山セラミックス技術振興財団研究所主席研究員

耐火物の新規合成原料

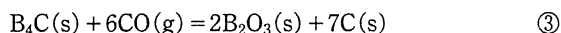
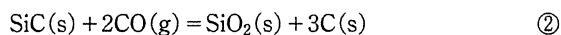
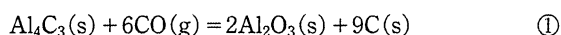
星 山 泰 宏*, 高 長 茂 幸*

【要 旨】

高温材料用の新規合成原料として期待される複合炭化物 Al_4SiC_4 について、炭素含有耐火物への応用検討を進めている。 Al_4SiC_4 は高温下で CO ガスと反応して体積が膨張することによって空隙を充填して組織を緻密化する作用(封孔効果)を発揮する。その反応過程は Al_4SiC_4 から蒸発した Al ガスが周辺に拡散し、気孔中で CO ガスと反応して Al_2O_3 と C として凝縮するものと理解される。一種の固-気反応によって効率良く気孔を低減することができ、耐火物に応用することで緻密な組織を得ることが可能となる。

1. は じ め に

製鉄用を中心に各種の炭素含有耐火物が使用されており、 MgO-C 質や $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ 質、 $\text{SiC-Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 質、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiC-C}$ 質、 $\text{ZrO}_2\text{-C}$ 質、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-C}$ 質など、使用条件に応じて多種多様な材質が適用されている。これらの炭素含有耐火物は、炭素の高熱伝導性、低熱膨張性、熔融スラグに濡れにくい性質、難焼結性、低弾性率などの性質によって優れた耐スパーリング性を有しており、 1500°C を超える高温から低温域への繰り返し温度変動下でも破壊することなく使用できる、高性能の耐火物として広く使用されている。一方、炭素は熱間で酸化されやすい欠点があるため、これを防止するために金属や炭化物などを酸化防止剤として添加することが行われている。代表的な添加剤には Al 、 Si 、 SiC 、 B_4C などがあり、 Al や Si は炭素と反応して炭化物を生成することで強度を増大させる効果もある。炭素含有耐火物の気孔は、高温下では一般に CO ガスで充満されていると考えられており、これら添加剤はいずれも①～③式のように CO ガスと反応して自身は酸化物に変化しつつ炭素を析出させ、そのときの体積膨張によって気孔が塞がれるとともに炭素量を増大させ、結果として炭素の酸化消失を防止するとされている。



このような、炭化物が CO ガスと反応して空隙を充填する緻密化反応(封孔作用)は、気相を固相に変換して組織内に取り込む

現象であり、高温における固-気反応を材料組織設計に利用した特徴的な技術として位置付けられる。これらの他にも、高温材料に適用できる炭化物として TiC や ZrC 、 Al_4SiC_4 、 AlB_4C_7 、 $\text{Zr}_2\text{Al}_3\text{C}_5$ などが考えられ、特に後者の各種複合炭化物は高温材料用の新規合成原料として新機能の発現が期待されている。本稿では、 Al と Si の複合炭化物である Al_4SiC_4 ^{1)～10)} について、特にその優れた封孔作用に着目して、耐火物への応用検討を進めてきた概要について述べる。 Al_4SiC_4 の封孔効果も、④式に示す CO ガスとの反応による体積膨張を利用するものである。



この反応が進行したときの体積変化は理論値で+116%(C の比重を1.6とした場合)と計算され、大きな体積膨張を伴うことから、これをうまく利用して気孔率の低減を図ろうとする手法である。以下、 Al_4SiC_4 の反応機構¹¹⁾ と耐火物への適用事例^{12)～14)} を紹介する。

2. Al_4SiC_4 の反応機構

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、 Al_4SiC_4 と黒鉛とを組み合わせた $\text{Al}_4\text{SiC}_4\text{-C}$ 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¹¹⁾。 Al_4SiC_4 粉末は、 Al 粉末(99%, $-63\mu\text{m}$)、 Si 粉末(98%, $-45\mu\text{m}$)、カーボンブラック(60 nm)を原料として理論組成に配合したものをボールミルで乾式混合し、得られた粉末を黒鉛のつぼ中、 Ar 雰囲気下で 1700°C -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乾式粉碎して $20\mu\text{m}$ 以下の粉末とし、供試原料とした。また、作製した粉末を通電加圧焼結法(SPS)を用いて焼結させ、緻密体を得た後に

*一般財団法人 岡山セラミックス技術振興財団

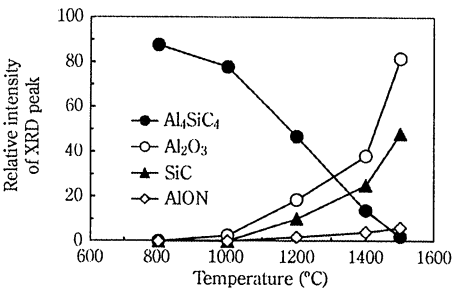


図1 Al₄SiC₄-C 試料の結晶相変化

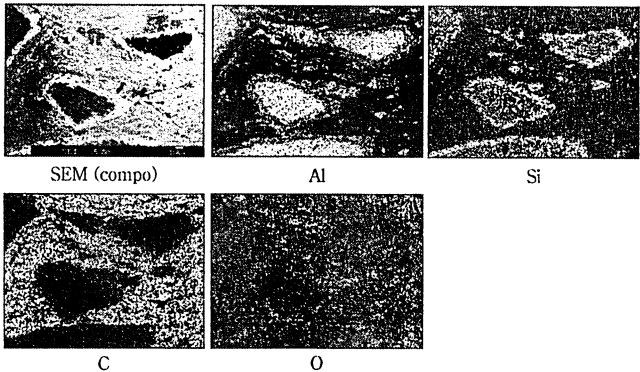


図2 Al₄SiC₄-C 試料のSEM-EDS イメージ(1500°C還元焼成後)

粉碎して、45~300 μm の Al₄SiC₄ 緻密粒とし、供試原料とした。作製した Al₄SiC₄ 粉末または粒に鱗状黒鉛(99%, -150 μm)を組み合わせて Al₄SiC₄-C 質の試料とした。Al₄SiC₄ と鱗状黒鉛(質量比で3:7)にバインダーとしてフェノール樹脂を加えて混練の後、98 MPa で成形し、200°C-6 h の熱処理を行って供試試料とした。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ariumを想定して炭素粉末中で焼成した。焼成は黒鉛粉末に埋設した状態で行い、昇温速度を10°C/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。焼成後の試料を切断、研磨して、Al₄SiC₄ 粒近傍の反応状況を SEM, EPMA を用いて調査した。

Al₄SiC₄ 粉末を使用した場合の結晶相の変化を図1に示す。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。1000°C から α -Al₂O₃ と SiC が生成し始め、温度上昇とともに顕著に増大している。それに伴って Al₄SiC₄ は急激に減少して、1500°C ではほぼ消失している。わずかに AlON (Al₉O₃N₇) の生成が認められるが、Al₄C₃ の生成は認められない。この結果から炭素中の Al₄SiC₄ は高温下で反応して主に α -Al₂O₃ と SiC を生成することがわかり、④式が進行することが理解される。

図2に還元焼成後の微構造解析結果を示す。Al₄SiC₄ 粒の内部は緻密なままほとんど変化しておらず、粒の表面に厚さ10~20 μm 反応層が認められることから、Al₄SiC₄ は粒の表面から内部へと反応が進行することがわかる。元素の分布を見ると、反応層では Al₄SiC₄ 粒内に比較して Al が少なく、Si が濃

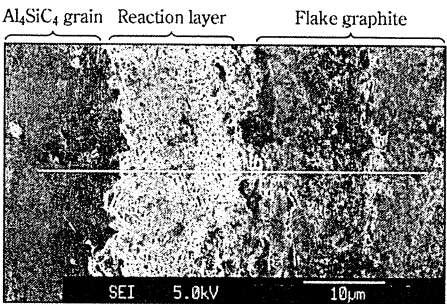


図3 Al₄SiC₄-C 試料のEDS線分析結果(1500°C還元焼成後)

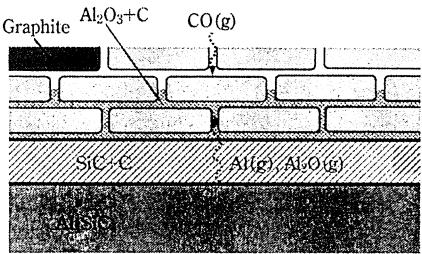
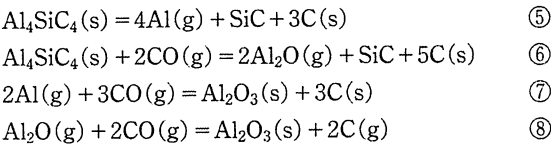


図4 炭素中における Al₄SiC₄ の反応モデル

縮している様子が認められる。C も Al₄SiC₄ 粒内部より多く分布しているように見える。これらの分布状態をより明確に示すために、反応層近傍を拡大して線分析による元素分布測定を行った結果を図3に示す。反応層中では Al₄SiC₄ 粒内に比べて Al が少なく、Si と C が多く存在している様子がわかり、SiC が生成していることが推測される。また、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、Al₂O₃ を形成したことを示している。

この Al の移動現象は、熱力学データから求まる安定相と平衡蒸気圧の関係から説明することができ、図4に示す反応モデルを提唱している¹¹⁾。このモデルでは、Al₄SiC₄ 表面の Al 成分は Al(g) および Al₂O(g) として蒸発、拡散し(⑤, ⑥式)、周辺組織の空隙内で CO ガスと反応して Al₂O₃ + C として凝縮し(⑦, ⑧式)、気孔を低減すると考える。なお⑤, ⑦式および⑥, ⑧式は、いずれも全反応式が④と同じになる。Al が蒸発した後は SiC と C が取り残されるため、これが反応層として観察されることになる。



Al₄SiC₄ から Al が蒸発して周辺の空隙内で Al₂O₃ + C を析出する反応は、気孔を効率良く充填する封孔効果をもたらし、低気孔率化に有効に作用すると考えられる。

3. 炭素含有耐火物への応用

3.1 添加物としての利用

炭素含有耐火物の代表的な材質であるアルミナ-カーボン(以下 Al₂O₃-C と表記)質耐火物に、Al₄SiC₄ を添加物として使用したときの気孔率低減効果を検討した^{12),13)}。Al₄SiC₄ の添加検討は、Al₂O₃-C 質耐火物の添加物として多用されている金属 Al および SiC と比較しながら行った。Al₄SiC₄ は2.1項と同様の方法で作製した粉末および粒を使用した。表1に作製した Al₂O₃-C 材質の構成内容を示す。各配合物を混合、混練の後、127 MPa で加圧成形し、200℃-6 h の熱処理を行って供試体とした。作製した試料を炭素粉末に埋設した状態で還元焼成し、特性を測定した。

図5に還元焼成後の見掛気孔率を示す。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、Al₄SiC₄ を添加した材質は温度の上昇とともに直線的に減少している。一方、SiC を添加した材質では、ある限られた温度域でのみ気孔率の低減効果が見られ、それより高温では効果が喪失している。すなわち、Al₄SiC₄ は耐火物組織の低気孔率化をもたらし、その効果は SiC よりも高温域まで持続することが理解される。気孔率が小さくなるほど耐火物の耐食性、耐摩耗性、耐酸化性は向上することから、Al₄SiC₄ の添加によってこれらの特性改善が期待される。

図6に還元焼成後の平均気孔径を示す。Al₄SiC₄ を添加した材質は1200℃から1500℃にかけて顕著に減少しており、気孔径の縮小効果が大きいことが分かる。2項で述べた蒸発、凝縮反応による封孔作用によって、気孔率が減少するとともに、ガスの拡散経路、すなわち空隙の大きさが縮小するものと推測される。気孔径が小さくなるほど耐酸化性に優れると考えられることから、Al₄SiC₄ の添加によって特性改善に有効に作用することが期待される。

3.2 主原料としての利用

Al₄SiC₄ の封孔効果をより積極的に利用することを考え、Al₂O₃-C 質耐火物に Al₄SiC₄ 粉末を主原料として多量に配合することによって、高温下で気孔の少ない緻密な耐火物組織を形成させる手法について検討した¹⁴⁾。表2に作製した Al₂O₃-

表 1 Al₂O₃-C 材質の構成内容 (mass%)

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

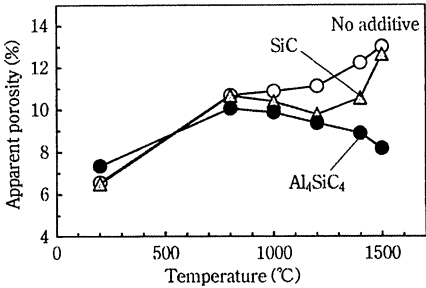


図 5 Al₂O₃-C 材質の見掛気孔率

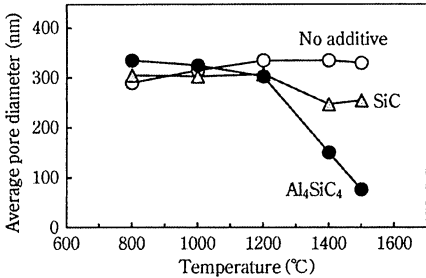


図 6 Al₂O₃-C 材質の平均気孔径

表 2 Al₂O₃-Al₄SiC₄-C 材質の構成内容 (mass%)

No.	1	2
Fused alumina -1 mm -75 μm	60 25	80
Flake graphite -150 μm	15	15
Al ₄ SiC ₄ -20 μm		25
Phenol resin Hexamethylenetetramine	ex. 4 ex. 0.4	ex. 4 ex. 0.4

Al₄SiC₄-C 材質の構成内容を示す。比較用として炭化物無添加のもの、Al₂O₃ 微粉の全量25%を Al₄SiC₄ 粉末に置換したものを作製し、各配合物を混合、混練の後、150 MPa で加圧成形し、200℃-10 h の熱処理を行って供試試料とした。作製した試料を炭素粉末に埋設した状態で還元焼成し、各種特性を測定した。

2時間還元焼成による重量変化を図7に示す。Al₄SiC₄ 配合材質では1200℃を超える温度域で顕著な重量増加が見られる。図8に Al₂O₃-Al₄SiC₄-C 材質の還元焼成後の見掛気孔率を示すが、2 h 焼成後では1200℃以上で気孔率が著しく低下して、1500℃では見掛気孔率が9.7%まで低下しており、800℃の半分以下の気孔率となっている。実炉を想定した20 h の長時間焼成後では更に気孔率が低下し、1500℃では見掛気孔率が

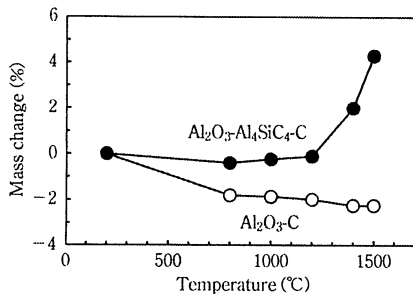


図7 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_4\text{SiC}_4\text{-C}$ 材質の重量変化

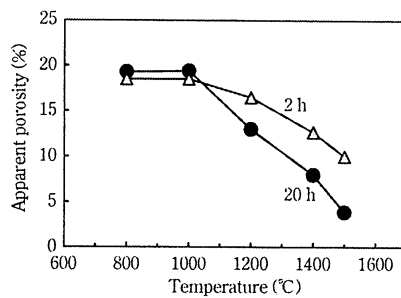


図8 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_4\text{SiC}_4\text{-C}$ 材質の見掛気孔率

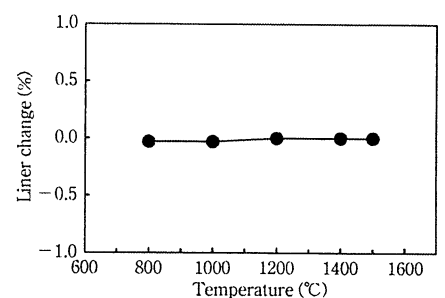


図9 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_4\text{SiC}_4\text{-C}$ 材質の焼成残存線変化率

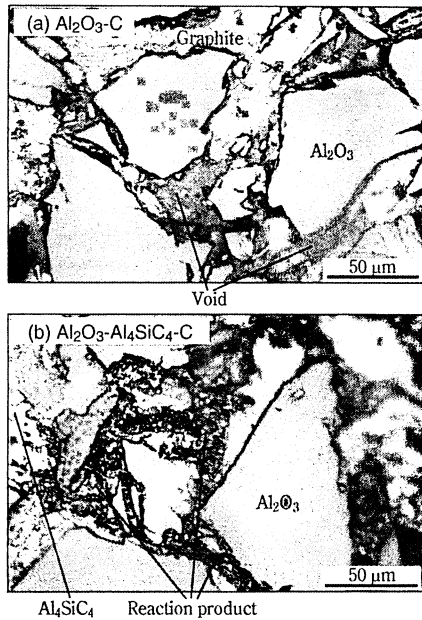


図10 還元焼成後の光学顕微鏡写真

3.7%に達しており、800°Cのおよそ1/5にまで気孔率が低下している。高温下で④式の反応が進行することによって組織中の空隙が反応生成物によって充填され、重量が増加し、気孔率も大幅に低下しているものと考えられる。また図9には20 h焼成前後の残存線変化率を示しているが、一連の反応が進行する際にも線変化はほとんど認められず、①式による体積膨張が全て組織中の空隙充填に作用していることがわかる。2項で述べたように、 Al_4SiC_4 の封孔作用が気相を介して進行することによって、効率良く気孔を減少させていることが理解される。

1500°C・20時間焼成後の微構造を光学顕微鏡で観察した例を図10に示す。 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 材質ではアルミナと黒鉛の粒子間に空隙が多く見られるが、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_4\text{SiC}_4\text{-C}$ 材質では、数 μm 以下の微小な粒子からなる反応生成物が、組織の空隙をくまなく充填している状況が観察される。これらの微小粒子群は、数 μm

以下の狭い隙間にまで密に充填されている。上述の封孔作用によって、組織中の気孔が効率よく充填され、気孔が減少している様子が認められる。

4. お わ り に

新規合成原料である Al_4SiC_4 の耐火物への応用事例として、固-気反応による封孔作用を利用した緻密化技術を紹介した。本稿で解説した手法は、原料選定、配合、成形、加熱、含浸といった製造工程を経た後にも組織中に存在する気孔を、高温下での内部反応によって大幅に減少させることができるもので、今までにないユニークな技術と言える。今後の応用展開に期待したい。

文 献

- 1) S. Zhang, A. Yamaguchi; *J. Ceram. Soc. Japan*, 103[1], 20-24 (1995)
- 2) O. Yamamoto, M. Ohtani and T. Sasamoto; *J. Mater. Res.*, 17[4], 774-778 (2002)
- 3) K. Inoue, A. Yamaguchi and S. Hashimoto; *J. Ceram. Soc. Japan*, 110[11], 1010-1015 (2002)
- 4) K. Inoue, A. Yamaguchi; *J. Am. Ceram. Soc.*, 86[6], 1028-1030 (2003)
- 5) K. Inoue, S. Mori and A. Yamaguchi; *J. Ceram. Soc. Japan*, 111[5], 348-351 (2003)
- 6) R. Wills, S. Goodrich; *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 26[3], 181-188 (2005)
- 7) J. Zhao, W. Lin, A. Yamaguchi, J. Ommyoji and J. Sun; *J. Ceram. Soc. Japan*, 115[11], 761-766 (2007)
- 8) J. S. Lee, S. H. Lee, T. Nishimura and H. Tanaka; *J. Ceram. Soc. Japan*, 116[6], 717-721 (2008)
- 9) S. Zhang, A. Yamaguchi; *J. Ceram. Soc. Japan*, 103[3], 235-239 (1995)
- 10) S. Zhang, A. Yamaguchi; *Proceedings of UNITECR '97*, Vol. 2, 861-869 (1997)
- 11) 星山泰宏, 山口明良, 隠明寺準治; 耐火物, 61[10], 548-555 (2009)
- 12) 星山泰宏, 隠明寺準治, 山口明良; 耐火物, 60[10], 540-548 (2008)
- 13) 星山泰宏, 隠明寺準治, 山口明良; 耐火物, 61[6], 290-294 (2009)
- 14) 星山泰宏, 高長茂幸; 耐火物, 66[8], 381-384 (2014)

炭素含有材料における固気反応 ～添加元素の移動～

星山泰宏, 高長茂幸

一般財団法人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

Transfer of Elements Added to Carbon Containing Material from a Viewpoint of Solid-Gas Reaction

Yasuhiro HOSHIYAMA, Shigeyuki TAKANAGA

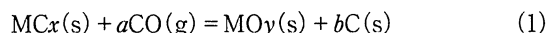
Okayama Ceramics Research Foundation, 1406-18, Nishikatakami, Bizen, Okayama 705-0021, Japan

1 はじめに

耐火物における固相-気相間反応（以下、固気反応と表記）には、焼成中や使用中における構成成分の蒸発-凝縮反応や、外来成分が気相の形で耐火物内部に侵入して組織劣化を起こす反応などが知られているが、それらの中でも炭素含有耐火物への金属や炭化物の添加技術は、固気反応を特性改善に積極的に利用している点で特異な位置を占めている。本稿では、炭素を含む材料中における添加物の反応を取り上げ、特に組織内における添加元素の移動現象と固気反応との関連性について調査した事例を紹介する。

2 添加物の反応

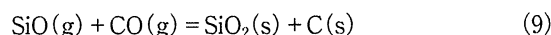
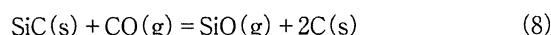
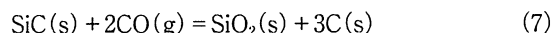
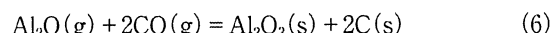
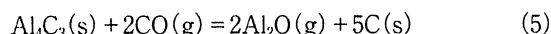
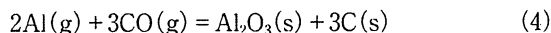
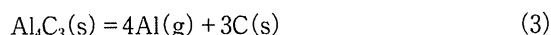
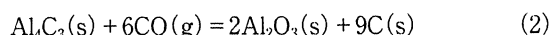
MgO-CやAl₂O₃-Cといった炭素原料を含む耐火物には、炭素の酸化損耗を抑制する目的でAl, Si, SiC, B₄Cなどの非酸化物が添加され、耐用向上に重要な役割を果たしている。これらの添加物は、主に高温下で耐火物内部に生成するCOガスと反応して、自身は酸化物に変化するとともに、COガスが還元されて生成する固相炭素を気孔中に析出する¹⁻³⁾。そのときの固気反応は次の一般式で表現される。



AlやSiといった元素は、昇温過程で主に耐火物中のCと反応して炭化物を形成した後に、高温下で(1)式の反応が進行する。(1)式の反応が進行すると、酸化物の形成による体積膨張に加えて、固相炭素の析出による固相体積の増大が寄与し、耐火物中の空隙が充填されて気孔率が減少して緻密化するとともに、気孔径も小さくなり、耐酸性や耐食性が向上する。更に、酸化物生成による結合点の増大や気孔を炭素が充填することによって、耐火物の強度も増大することが知られている³⁾。

(1)式は全反応式を表しているが、素反応を考えると添加元素の蒸気が介在する気相反応によって進行していると考えられており、例えばAlでは(2)式的全反応式に対して(3)～(6)式の素反応が、Siの場合には(7)式的全反応式に対して(8)、(9)式のような素反応段階が報告さ

れている^{1,3)}。



これら蒸気種が介在することによって、添加元素は気相の状態で耐火物組織中に拡散、移動することになり、移動した先の空隙で酸化物と炭素を生成することで効率的に気孔を充填して組織を緻密化し、耐火物の諸特性に大きな影響を及ぼしている。

3 添加元素の移動現象

添加元素の気相状態での拡散は広範囲にわたって組織に影響を与えるため、炭素含有耐火物の高温反応を考える上で重要と考えられる。以下、添加元素の移動現象を調査した結果⁴⁾について紹介する。

添加元素の移動を実験的に捉えるために、図1に示すよ

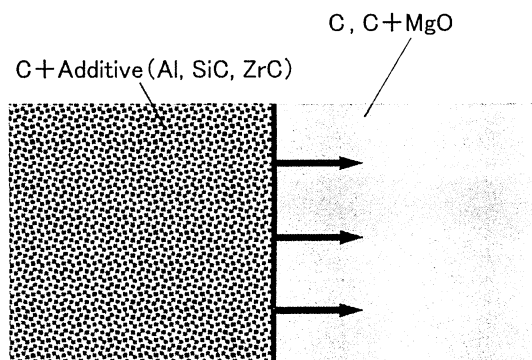


Fig. 1 Simplified model of test sample.

うなモデル界面を考案し、各種元素の移動について検討を行った。図の左側に炭素と添加物とを共存させた層を、右側には添加物を含まない層を配設して、2つの層が接合する箇所を境界面として観察対象とし、高温焼成によって添加元素が右側の層にどの程度移動するかを調査した。表1、図2に示すような内層と外層からなる2層構成のモデル試料を作製し、炭素粉末中に埋設した状態で、酸素気流中、1600℃-5hの焼成を行った。

図3、4に、焼成後の内層／外層界面についてSEM-EDSを用いて線分析を行った結果を示す。まず外層を炭素のみとした図3を見ると、SiとZrは内層にのみ存在しており、外層にはほとんど分布していないことから、元素の移動は起こっていないことがわかる。一方、Alは境界面から外層へと分布が広がっており、200μm程度移動している様子が認められる。外層を炭素+MgOとした図4では、Zrには移動が認められないが、AlとSiは外層に移動している。Alの移動距離は約100μmである。Siは遠方まで分布しており、横軸を延長して示した図5から移動距離は1000μm以上にわたっていることがわかる。以上の結果から、Zr

は移動せず、Alは約100～200μm移動し、Siは外層にMgOが含まれる場合に遠方まで移動することが確認された。

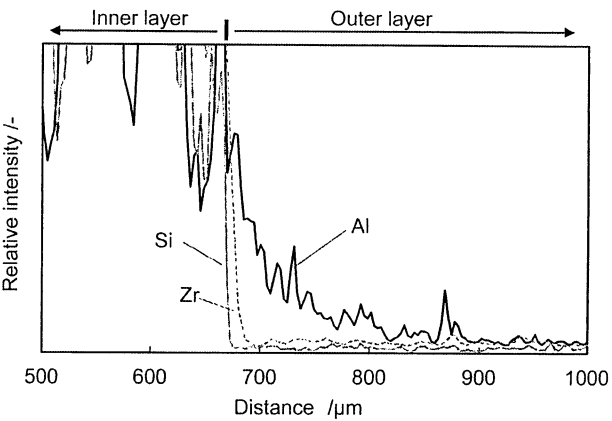


Fig. 3 EDS line analysis results near the interface of samples after heating at 1600℃. (Outer layer: C)

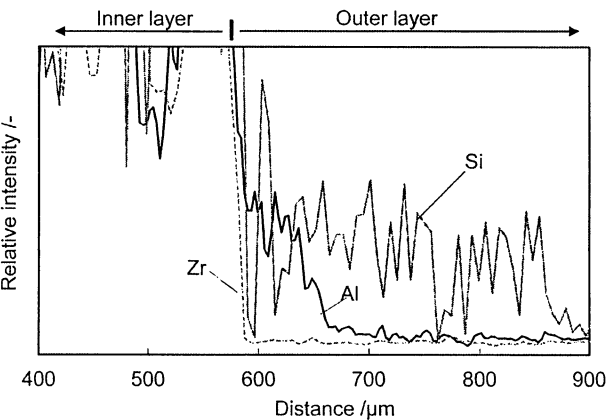


Fig. 4 EDS line analysis results near the interface of samples after heating at 1600℃. (Outer layer : C+MgO)

Table 1 Composition of model samples

No.	Inner layer	Outer layer
1	C+Al	C
2	C+SiC	C
3	C+ZrC	C
4	C+Al	C+MgO
5	C+SiC	C+MgO
6	C+ZrC	C+MgO

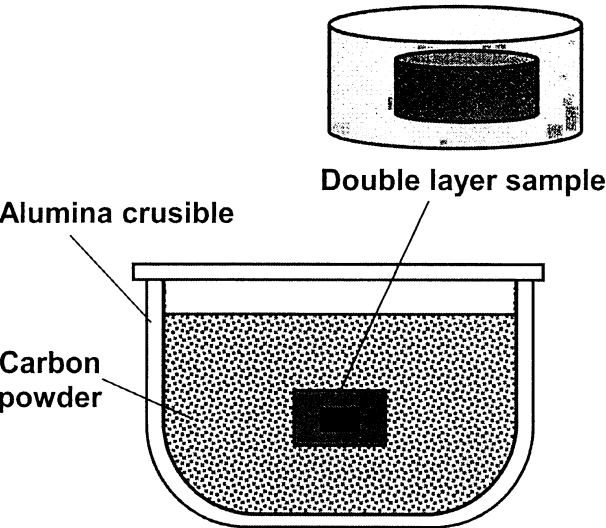


Fig. 2 Heating method of sample under CO gas atmosphere.

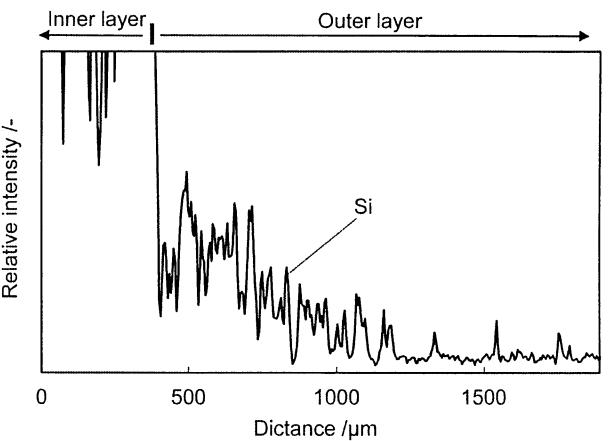


Fig. 5 EDS line analysis result of silicon distribution near the interface after heating at 1600℃. (Outer layer : C+MgO)

4 添加元素の移動と平衡蒸気圧との相関性

元素によって移動の状況が異なり、また酸化物の有無によっても移動距離に差が見られたことから、実際の耐火物中においても元素ごとに異なる動きをしていることが推測される。熱力学データから得られる平衡蒸気圧と移動現象との関係について考察すると、以下のように相関性を確認することができる⁴⁾。

炭素含有耐火物中における添加物の反応を考える場合、気孔中に存在する気相の種類が重要となる。今回の焼成条件では、(10) 式の反応によってC粉末中がCO雰囲気となり、るつぽ内部は大気圧に維持されることから、CO分圧 = 0.1MPaの雰囲気条件とみなすことができる^{5,6)}。



この雰囲気条件下において、最初に外層を炭素のみとした場合を考える。JANAFの熱力学データ⁷⁾ から、添加元素Al, Si, Zrの1900K (1627℃), 炭素共存下における安定凝縮相と各蒸気種の平衡分圧を求める⁸⁾ と、図6が得られる。

まず図6-a) に示すAl-C-O系を見ると、炭化物 Al_4C_3 は $P_{CO}=1$ ($\log P_{CO}=0$) では不安定で Al_2O_3 が安定相となることがわかる。従って、試料中に存在する Al_4C_3 は(2)式によってCOガスと反応し、 Al_2O_3 とCへと変化する。その場合、 Al_4C_3 の表面では、 Al_4C_3 と Al_2O_3 とが共存する $\log P_{CO} = -1.77$ にまでCO分圧が低下すると考えられ^{1,3)}、 Al_4C_3 の表面ではAl(g) や $Al_2O(g)$ が生成しやすい状態になり、(3)式、(5)式の反応によって蒸発する。このときの平衡蒸気圧を図中には点a, bで示してある。 Al_4C_3 表面で生成したAl(g), $Al_2O(g)$ は周囲へと拡散し、 $P_{CO}=1$ の雰囲気ガス

に出会うと平衡蒸気圧は図中のc点, d点まで低下するので、Al(g), $Al_2O(g)$ の大部分は安定に存在できなくなり、(4)式、(6)式によって Al_2O_3 および炭素として析出する。その結果、Al(g), $Al_2O(g)$ の分圧は低下するので、 Al_4C_3 表面では再びAl成分の蒸発が起こり、継続的に(3)～(6)式の反応が進行することになる^{1,3)}。図3で観察された境界面からのAlの移動現象は、このような蒸気種の拡散と析出によって生じたことが考えられる。

次に図6-b) に示すSi-O-C系を見ると、炭化物SiCは $P_{CO}=1$ ($\log P_{CO}=0$) において安定相であることがわかる。従って、試料中に存在するSiCは(7)式に示すCOガスとの反応が進行せず、 SiO_2 と炭素には変化しない。また図に示すように蒸気種SiO(g)の平衡蒸気圧が $\log P_x = -2.08$ とかなり高くなる(e点)ことから、(8)式の反応がある程度進むものと思われる。しかしこの場合、発生したSiO(g)は SiO_2 として析出することはないので、一定量蒸発が進んで平衡蒸気圧に達すると、(10)式は平衡状態となり、それ以上蒸発は進まなくなる。これらのことから、Si-O-C系ではSiCから蒸気が発生した後の移動、析出というプロセスが起こらないことが理解され、境界面からの移動が見られない図3の結果が得られたものと考えられる。

一方Zr-O-C系では、最も蒸気圧が高くなる蒸気種でも平衡分圧は $\log P_x = -10.30$ と非常に低い値となる。従ってZrCからの蒸発はほとんど起こらず、気相が介在する反応も進行しないと考えられ、図3に示すように境界面からのZrの移動が観察されなかったものと推測される。

次に、外層を炭素とMgOで構成した場合を考える。先と同様に、1900K (1627℃) でのC, Al_2O_3 共存下における

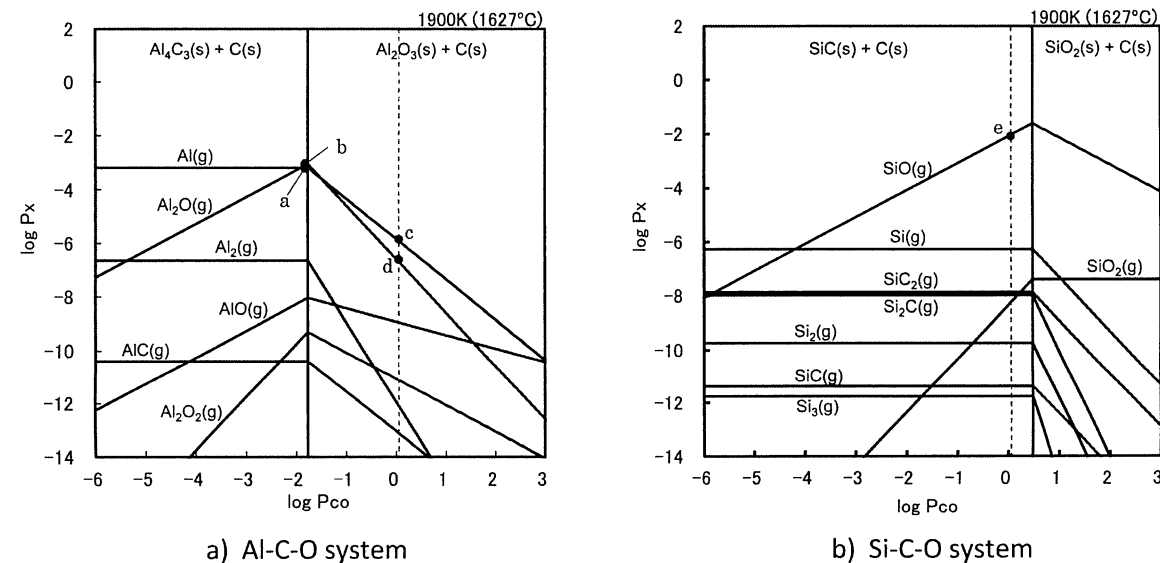
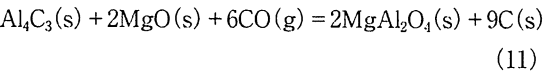
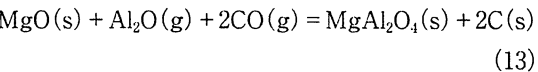
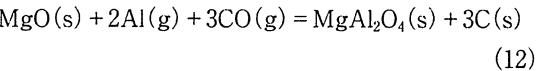


Fig. 6 Stability domains of condensed phases and equilibrium partial pressures of gases in the M-C-O system.

添加元素Al, Siの安定凝縮相と平衡分圧をJANAFの熱力学データから求めると、図7, 8が得られる。まず図7に示すAl-Mg-C-O系を見ると、MgO共存下ではPcoの高い領域でスピネル (MgAl₂O₄) が安定相となり、Pcoの低い領域ではAl₄C₃とMgOとが安定相になることがわかり、その境界線上 (logPco = -2.17) では (11) 式の反応が平衡状態となる。



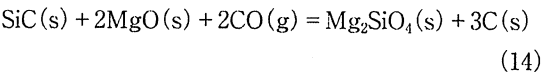
この系ではlogPco=0においてスピネルが安定相であることから、Al₄C₃は (11) 式によってスピネルとCに変化する。この場合、Alの蒸気としては (11) 式の反応が進行する境界線上の点fにおけるAl(g), Al₂O(g) の蒸気圧が各々logPx = -3.18, -3.45と高く、蒸発が進行するレベルにあることから、(3) ~ (6) 式に相当する反応が進行したものと推定される。この場合の蒸発、凝縮のメカニズムは図6-a) で考察したものと同様となり、CO分圧が低くなるAl₄C₃の表面から (3) 式、(5) 式によって生成したAl(g), Al₂O(g) が周囲へと拡散し、CO分圧の高い領域で (12) 式、(13) 式によってMgAl₂O₄と炭素として析出する。



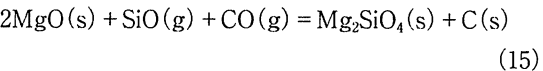
その結果、Al(g), Al₂O(g) の分圧は低下する (h点, i点) ので、Al₄C₃表面では再びAl成分の蒸発が起こり、継続的

に反応が進行することになる。図4で観察された境界面からのAlの移動現象は、このような蒸気種の拡散と析出によって生じたことが考えられる。

最後に図8に示すSi-Mg-O-C系を見ると、MgO共存下ではPcoの高い領域でフォーステライト (Mg₂SiO₄) が安定相となり、Pcoの低い領域ではSiCとMgOとが安定相になることがわかり、その境界線上 (logPco = -0.34) では (14) 式の反応が平衡状態となる。



この系ではlogPco=0においてフォーステライトが安定相であることから、SiCは (14) 式によってフォーステライトと炭素に変化する。この場合、Siの蒸気としては (14) 式の反応が進行する境界線上のj点におけるSiO(g) の蒸気圧がlogPco = -2.42と高く、蒸発が進行するレベルにあることから、(8) ~ (9) 式に相当する反応が進行したものと推定される。この場合の蒸発、凝縮のメカニズムは先に考察したものと同様となり、CO分圧が低くなるSiCの表面から (8) 式によって生成したSiO(g) が周囲へと拡散し、CO分圧の高い領域で (15) 式によってMg₂SiO₄と炭素として析出する。



その結果、SiO(g) の分圧はlogPx = -2.77へと低下する (k点) ので、SiC表面では再びSiOが発生し、継続的に反応

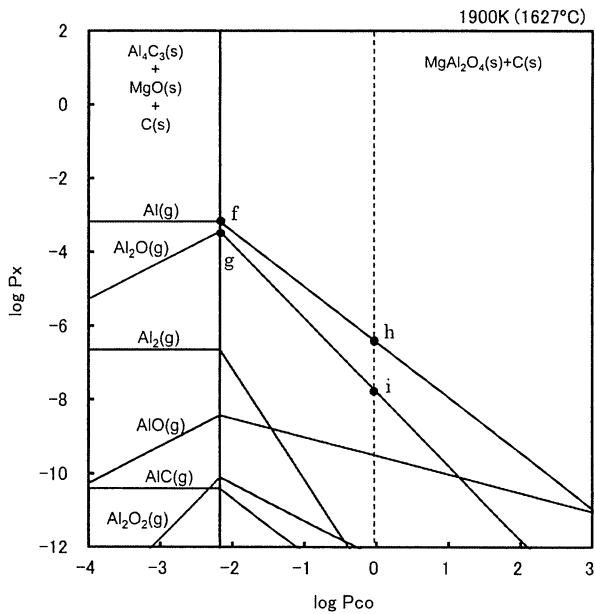


Fig. 7 Stability domains of condensed phases and equilibrium partial pressures of gases in the Al-Mg-C-O system.

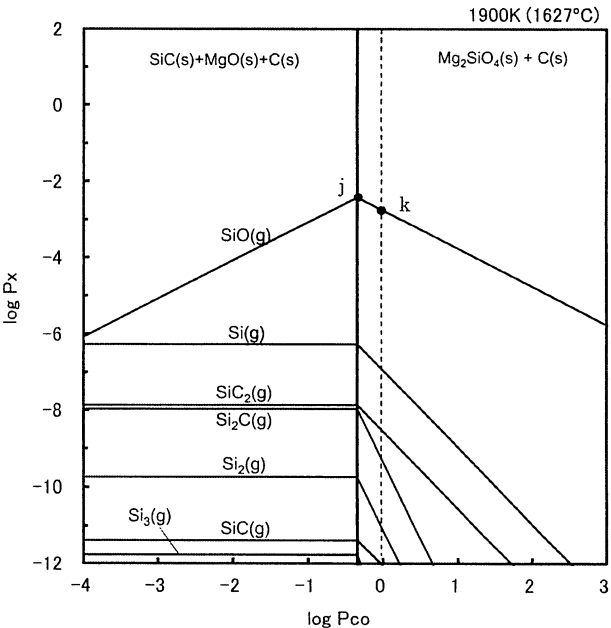


Fig. 8 Stability domains of condensed phases and equilibrium partial pressures of gases in the Si-Mg-C-O system.

星山泰宏他 炭素含有材料における固気反応 ～添加元素の移動～

が進行することになる。但しこの場合には、k点における SiO(g) 分圧が比較的高いことから、 SiO(g) の相当量が凝縮しないまま更に遠方へと拡散することとなり、拡散した先で MgO と反応して安定相であるフォルステライトを形成することが考えられる。図4、5で観察された境界面からの $1000\mu\text{m}$ を超える Si の移動現象は、このような蒸気種の拡散と析出によって生じたことが考えられる。

以上の考察より、これら元素ごとに異なる移動現象は、共存酸化物を考慮した熱力学的安定凝縮相と平衡蒸気圧との関係から説明が可能であり、添加物由来の蒸気種の平衡分圧が高く、かつ酸化物が安定相となる場合に移動が生じ、酸化物へと凝縮した際の平衡分圧が高くなるほど遠方まで移動することが考えられる。

5 まとめ

炭素含有耐火物における固気反応の事例として、モデル試料を用いて確認した添加元素の移動現象と、平衡蒸気圧との相関性について紹介した。まとめると以下のような。

- (1) Zrは移動現象が見られない。
- (2) Alは約 $100 \sim 200\mu\text{m}$ の移動が見られる。
- (3) Siは炭素のみの層に対しては移動が見られなかったが、炭素 + MgO の層に対しては $1000\mu\text{m}$ 以上の移動が認められた。
- (4) これら元素ごとに異なる移動現象は、共存酸化物を考慮した熱力学的安定凝縮相と平衡蒸気圧との関係から説明が可能であり、添加物由来の蒸気種の平衡分圧が高く、かつ酸化物が安定相となる場合に移動が生じ、酸化物へと凝縮した際の平衡分圧が高くなるほど遠方

まで移動することが考えられる。

今回紹介した事例は添加元素を対象としたものであるが、実際には原料中の不純物元素も、蒸発と凝縮を繰り返す固気反応を伴いながら耐火物組織中を移動していることが推測される。これらの蒸発、移動、再凝縮反応を制御あるいは積極的に利用することで、微構造の改善と特性向上がもたらされる可能性が考えられる。

文献

- 1) 山口明良：耐火物, 35 [11] 617-622 (1983).
- 2) 高橋達人, 木谷福一, 宮下芳雄, 山口明良：窯業協会誌, 91 [4] 157-164 (1983).
- 3) 山口明良：耐火物, 38 [8] 506-512 (1986).
- 4) 星山泰宏, 高長茂幸：耐火物, 68 [5] 210-217 (2016).
- 5) 山口明良：耐火物, 38 [4] 232-241 (1986).
- 6) 山口明良：耐火物, 35 [7] 365-370 (1983).
- 7) NIST-JANAF Thermochemical Tables, Forth ed., J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph 9 (1998).
- 8) 耐火物技術協会編：すぐ使える熱力学, 耐火物技術協会 (1990) pp.27-44.

著者紹介



星山 泰宏

1989年 京都工芸繊維大学大学院無機材料研究科修士課程修了

同年 品川白煉瓦株式会社に入社

2006年 岡山セラミックス技術振興財団 研究所 主席研究員

2017年 (一財)岡山セラミックス技術振興財団 研究所 副所長

Control of Microstructure by Dissolution-Precipitation Reaction in Oxide Refractories

Akira YAMAGUCHI

Emeritus Professor of Nagoya Institute of Technology,
Advisor of Okayama Ceramics Research Foundation
5-5-3 Iwanaridai Kasugai-shi, Aichi, 487-0033 Japan

1. Introduction

The constituents of the oxide refractories are high temperature single oxides, such as Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , CaO , ZrO_2 and Cr_2O_3 , and high temperature compounds consisting of single oxides, such as mullite and spinel. The refractories are composed of these single oxides and compounds singly or in combination of several kinds. Hereinafter, the high temperature single oxides and the high temperature compounds are not distinguished from each other and are described as high temperature oxide.

These high temperature oxides are generally pre-fired or electro-fused and used as clinker. In production of a compact, the particle size of the clinker is adjusted so that the desired porosity is obtained and the volumetric fluctuation during firing is made as small as possible. The purpose of firing the compact is to sinter so as to promote the bonding of the high temperature oxide while suppressing sintering shrinkage and to enhance the properties, such as strength and corrosion resistance.

Generally, impurities are included in raw materials, and additives are mixed for sintering. Although the impurities and the additives become a melt (low melt composition) during firing and are useful for sintering, they are the factors causing degradation of refractory properties.

Also, pores serve to strengthen thermal shock resistance of the refractories, but they promote penetration of foreign components, such as slag and become a cause of refractory deterioration.

In this way, the low melting composition and the pores have advantages and disadvantages, and their content is inversely related to the properties of the refractories.

The solution to this contradiction is to make the low melting composition and the pores into such a structure that they are confined within the high temperature oxide grains. One of the effective methods for realizing this is to induce sintering by dissolution-precipitation reaction during firing process of brick production.

This paper mainly analyzes the mechanism of the dissolution-precipitation reaction based on the microstructure observation of the refractories obtained in the research process by the author to help to create better refractories.

2. Microstructure of the Refractories

Figure 1 shows the structural relationship between “high temperature oxide” and “low melting composition and pores” in the oxide refractories for excellent case (A) and inferior case (B).

In Fig. 1 (A), the high temperature oxide grains are tightly bonded, whereby the “low melting composition and pores” are surrounded by the high temperature oxide grains and are isolated. The refractories have excellent corrosion resistance because this structure suppresses penetration of foreign components. Furthermore, the hot strength of the refractories is not easily affected by “low melting composition and pores”, and is maintained up to high temperatures.

On the other hand, in the structure of Fig. 1 (B), there are few direct bonds between the high temperature oxides, and there are many places where the “low melt composition and pores” are present among grains of the high temperature oxide. Therefore, the composition and/or its melt easily penetrate into the refractories from the outside through these “low melt composition and pores”. As a result, corrosion and deterioration of the strength characteristic occur in the refractories.

From the above, it is desirable to make the refractories into the microstructure as shown in Fig. 1 (A). This is made possible by inducing the dissolution-precipitation reaction during the firing process. As specific examples, a case of silica brick, a direct bonded magnesia-chrome brick and a zirconia brick are described below.

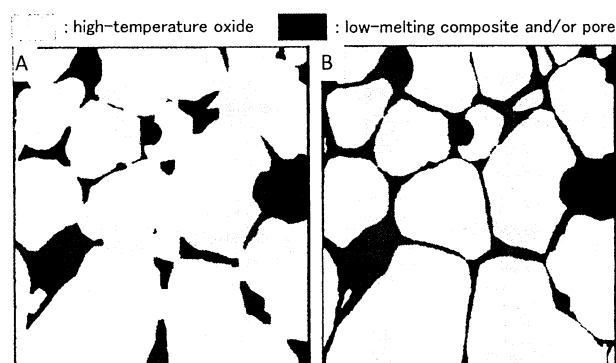


Fig.1 Schematic diagram of microstructure of the refractories.

3. Example of the Brick Sintered by the Dissolution-Precipitation Reaction

3.1 In the Case of the Silica Brick

SiO₂ has many polymorphs, and Fig. 2 shows the stability relationship between the polymorphs. The vertical axis shows the equilibrium partial pressure of the gas phase from each polymorph. Polymorphs with lower gas partial pressure are more stable. The vertical axis may be regarded as representing the degree of standard free energy of formation for each polymorph, and the polymorph located downward is more stable.

That is, α-quartz, β-quartz, β₂-tridymite, β-cristobalite and liquid are stable phase at room temperature-573℃, 573-867℃, 867-1470℃, 1470-1723℃, and above 1723℃, respectively. When α-quartz as a raw material is heated, it quickly transfers to β-quartz at 573℃ (Called α-β type transition and rapidly transfers). However, the transition from β-quartz to β₂-tridymite at 867℃ is very slow and is referred to as retarded transition. β-quartz which did not transfer to β₂-tridymite transfers to β-cristobalite at around 1250℃.

Generally, α-quartz is used as a raw material for the production of the silica bricks.

However, even when only α-quartz is heated at 1300-1400℃, transition from β-quartz to β₂-tridymite hardly occurs at 867℃, but transition to β-cristobalite occurs around 1250℃.

However, when quartz to which CaO, Na₂O or K₂O is added is heated at 1300-1400℃ for a long time, this transition is promoted by the dissolution-precipitation reaction, and the desirable silica brick structure is formed. This mechanism is described below.

Figure 3 shows the concept of this dissolution-precipitation reaction mechanism. It is assumed that a melt of SiO₂-CaO-Na₂O system exists between β₂-tridymite and β-cristobalite at 1350-1400℃. SiO₂ is saturated in this melt. As shown in Fig. 2, since

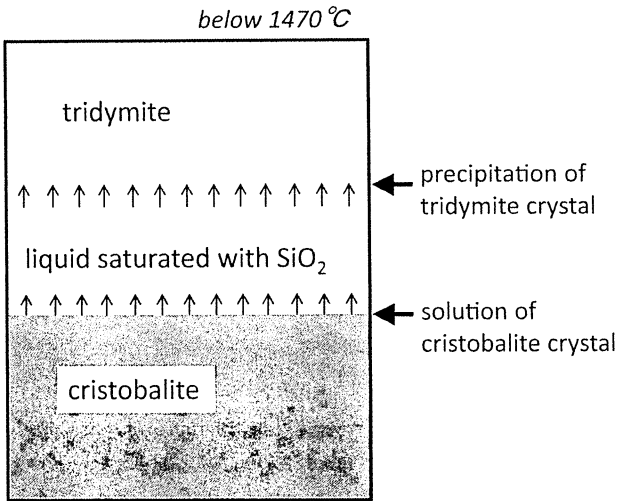


Fig. 3 Schematic diagram of solution-precipitation reaction of SiO₂.

β₂-tridymite is more stable than β-cristobalite, β₂-tridymite precipitates from the melt. Then SiO₂ in the melt becomes somewhat unsaturated, but since β-cristobalite is more unstable than β₂-tridymite, it dissolves in the melt. In this way, the precipitation of the tridymite and dissolution of the cristobalite alternately occur sequentially through the melt saturated with SiO₂ due to the slight difference in stability, namely standard generation free energy, between the tridymite and cristobalite

Figure 4 shows the microstructure of the silica brick formed in this way. Photograph A and B are observed by a polarizing microscopy and a reflection microscope, respectively. The cristobalite grains exhibit the aggregates of the scaly crystals and the periphery of the grains changes to plate-like or columnar tridymite crystals. It is presumed that the tridymite crystal has angular shape due to the precipitation of this crystal from the melt, and as a result, the melt (lowmelting composition) is left

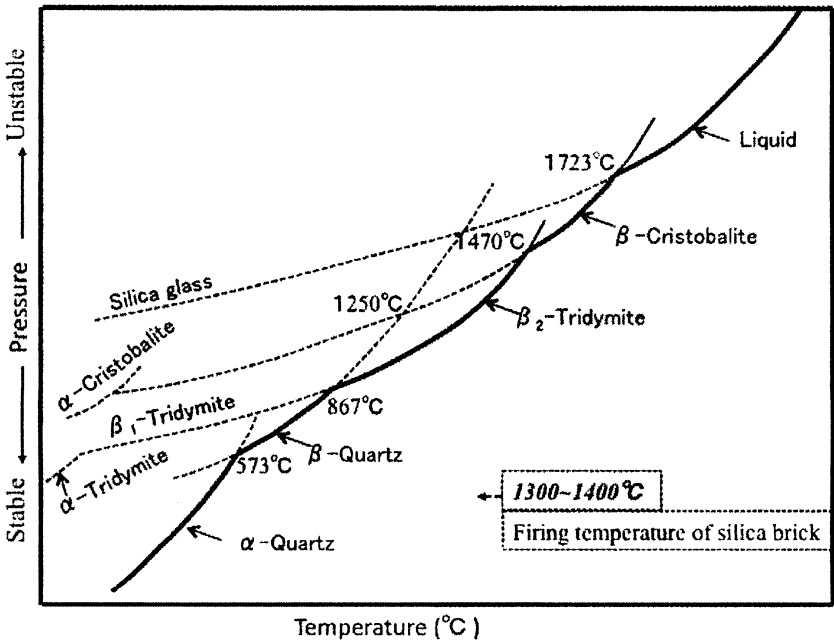
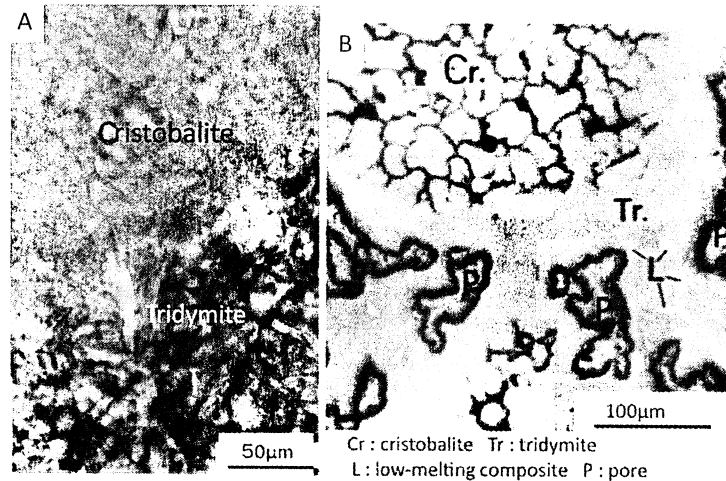


Fig. 2 Stability relation among polymorphism of SiO₂ for temperature.

Control of Microstructure by Dissolution-Precipitation Reaction in Oxide Refractories



A : by polarization microscope B : by reflection microscope

Fig. 4 Microstructure of silica brick.

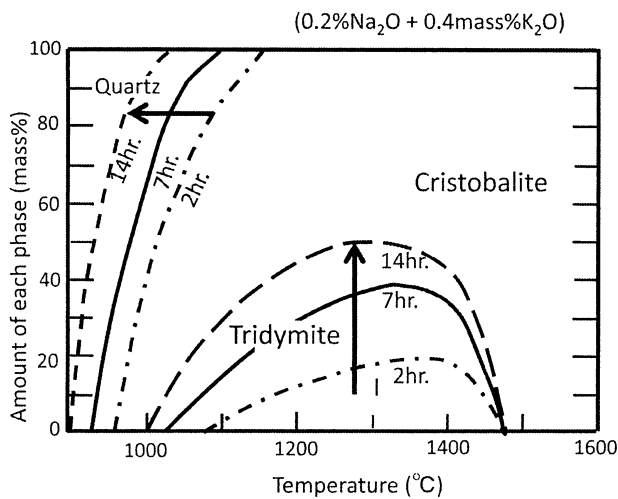


Fig. 5 Effect on transition of SiO_2 of alkaliine oxides and temperature.

between the plate crystals. The low melting composition is observed as a somewhat bright part (L) in Photograph B, and is surrounded by the tridymite crystals in an angular shape.

Figure 5 shows the amount of change in the tridymite and cristobalite with respect to temperature and time for a case where quartz powder mixed with alkali (0.2% Na_2O + 0.4% K_2O) was heated at 800 to 1600°C. The tridymite crystals require a long period of time to precipitate, and they precipitate in the greatest amount at 1300 to 1400°C.

Figure 6 (B) shows microstructure of a silica brick used in coke ovens for 28 years.

This brick is an aggregate of greatly grown tridymite crystals, and its microstructure is remarkably changed from the microstructure of the original brick. This clearly indicates that the dissolution-precipitation reaction occurred over an extremely long period of time.

Figure 7 (A) shows microstructure of a desirable silica brick fired at temperature below 1470°C. In contrast, Fig. 7 (B) shows microstructure of an undesirable silica brick fired at temperature above 1470°C. In the (B), the dissolution-precipitation reaction

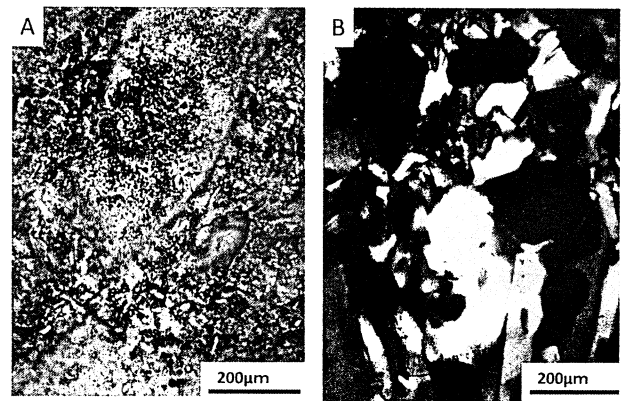


Fig. 6 Microstructure of an original silica brick (A) and a silica brick used in coke oven for 28 years (B).

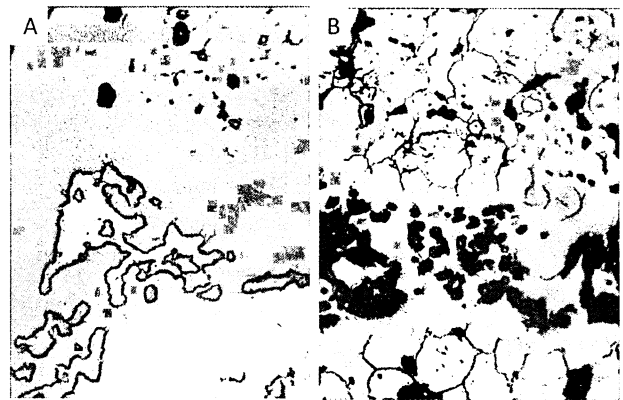


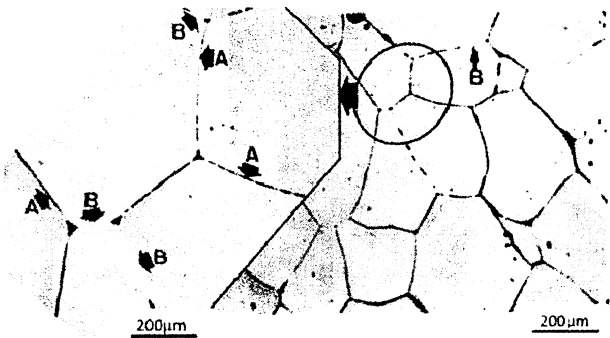
Fig. 7 Microstructure of silica bricks burned at temperature less than 1470°C (A) and more than 1470°C (B).

does not occur due to firing in a stable temperature range of cristobalite. The cristobalite crystals grow, and then, the low melting composition and pores are concentrated in the matrix portion.

From the above, for firing of silica brick, it is important to sufficiently perform the dissolution-deposition reaction by firing for a long time at the stable temperature of tridymite.

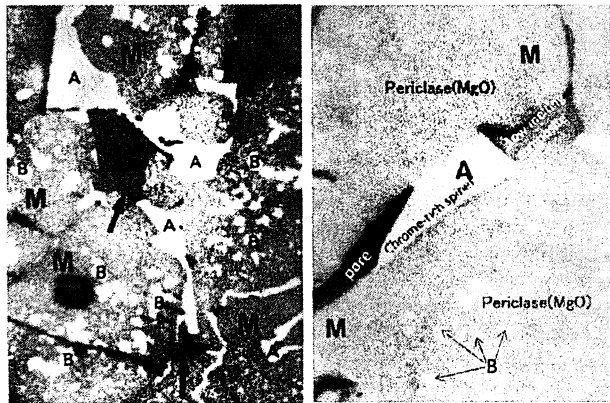
3.2 In the Case of a Direct Bond Magnesia-Chrome Brick

Periclase crystal belongs to a simple cubic system of NaCl type, has a melting point of 2800°C and has excellent corrosion resistance against slag. One of the big drawbacks, however, is that foreign components can easily penetrate due to weak bonds between crystal grains. Adjacent grains are bonded when the crystal orientation difference is within 10 degrees (small angle grain boundary) and 36.87 degrees (matching grain boundary), but not bonded in other angles. Microstructure observation of the



A : non-matching grain boundary
B : small inclination angles or matching grain boundary

Fig. 8 Microstructure of a burned magnesia clinker.



M : periclase
A : chrome-rich spinel, B : secondly spinel
L : low-melting composite

Fig. 9 Microstructure of direct-bonded magnesia-chrome brick.

magnesia clinker in Fig. 8 identifies unbonded grain boundaries. In the magnesia brick, due to the weakness of bonding between the grains, melt, such as slag easily penetrates through the grain boundary and accelerates corrosion. This disadvantage has been solved by the direct-bonded magnesia-chrome brick produced by mixing magnesia with chrome ore and heating at 1800-2000°C. Figure 9 shows the state of the bonding of the magnesia grains by the chromium-rich spinel. This bonding is formed by the dissolution-precipitation reaction during firing at high temperature. This mechanism is explained next. As a basic matter of the bonding between grains, crystal structure is reviewed.

Figure 10 shows that the oxygen sequences in the crystal structure of periclase and spinel are same. In the phase equilibrium diagrams of the system MgO-Cr₂O₃ and the system MgO-Al₂O₃ in Fig. 11, the gray area shows the solid solution range of Cr₂O₃ or Al₂O₃ in MgO. This solid solution is formed by the substitution of [3Mg²⁺ = 2Al³⁺ (or Cr³⁺) + (cation vacancy)]. Comparing the crystal structures of MgO, MgOs.s.

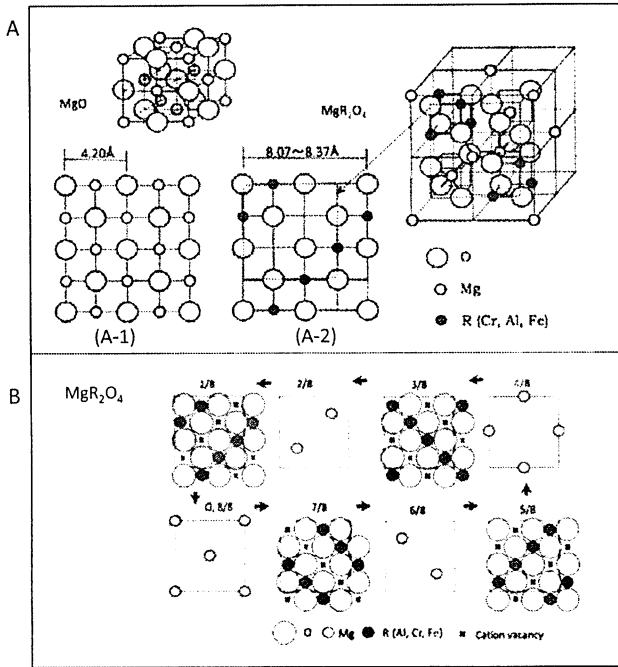


Fig. 10 Crystal structure of periclase and spinel.

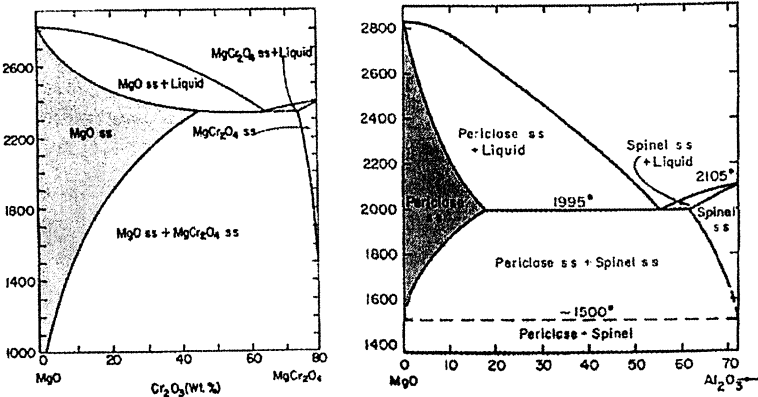


Fig. 11 Phase diagrams of the system MgO-Cr₂O₃ and MgO-Al₂O₃.

Control of Microstructure by Dissolution-Precipitation Reaction in Oxide Refractories

and MgR_2O_3 (spinel) shown in Fig. 12, the oxygen sequences are same and only the arrangement of the cations is different. From this, it is understood that bonding between these crystals is possible.

Figure 13 is a schematic view showing a state in which difference in crystal orientation between two MgO grains is more than 10 degrees and grains that can not be directly bonded are bonded with chromium-rich spinel. This chromium-rich spinel crystal changes the direction by generating dislocation, and binds two MgO grains with the different crystal directions. Formation of such bond is thought to be made possible by crystal growth due to the dissolution-precipitation reaction. The forming mechanism is described next.

Figure 14 is a schematic diagram showing the mechanism of the dissolution-precipitation reaction occurring during firing at high temperature in the production of the direct bonded magnesia-chrome brick. This brick contains impurities, such as CaO and SiO_2 derived from raw materials. At high temperature firing, it is considered that MgO, Cr_2O_3 , Al_2O_3 and Fe_2O_3 , which are components of chromite, are saturated in the melt of these impurities. However, the amount of these components to be saturated to the CaO- SiO_2 system melt is different. Figure 15 shows the maximum reaction amounts of MgO, FeO, Cr_2O_3 , Al_2O_3 , and Fe_2O_3 for slag with various ratio of CaO/ SiO_2 based composition, which are obtained from the phase equilibrium

diagram of CaO- SiO_2 -(MgO, FeO, Cr_2O_3 , Al_2O_3 or Fe_2O_3). Since FeO and Fe_2O_3 are all melted, they are not shown in the figure. According to this, the reaction amount of Cr_2O_3 is small, which is the smallest amount with respect to the composition of CaO/ SiO_2 (50/50, 40/60, 30/70). For example, the saturation amount of Cr_2O_3 is about 1/10 as compared with that of Al_2O_3 with respect to the melt having composition (50 CaO-50 SiO_2)

Therefore, Cr_2O_3 is saturated when the chrome ore is dissolved in the melt in the system CaO- SiO_2 . Since chromium rich spinel is more stable than chrome ore, the chromium rich spinel precipitates. Although chromium-rich spinel is predominantly composed of MgCr_2O_4 , it is presumed that Al_2O_3 , FeO, or Fe_2O_3 is solid-soluted, but the exact solute amount is unknown. That is, the dissolution of the chrome ore to the melt and the precipitation of the chromium-rich spinel from the melt occur in turn. The dislocation occurs at the junction of the chromium-rich spinel crystallized from the surfaces of the two periclase crystals through the slow precipitation, and it is considered that the crystal growth of the chromium-rich spinel continues little by little by changing the crystal direction gradually, and the bonds are considered to be sequentially

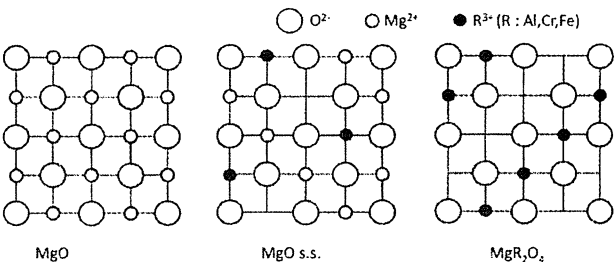


Fig. 12 Crystal structure of MgO, MgO s.s. and MgR_2O_4 .

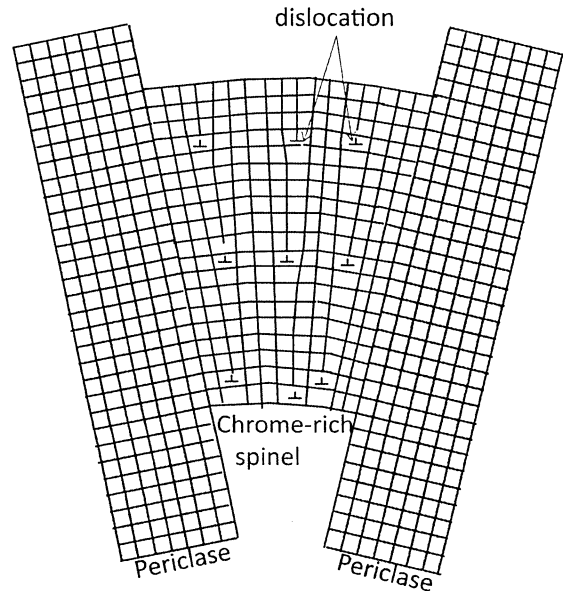


Fig. 13 Bond between periclase crystals by chrome-rich spinel in a magnesia-chrome direct bond brick.

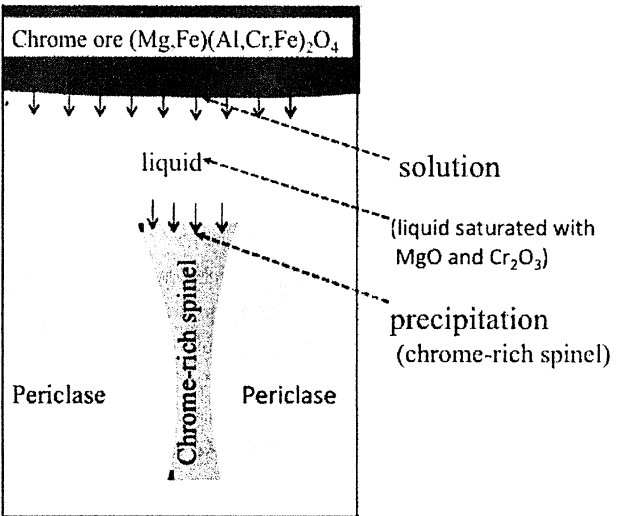


Fig. 14 Schematic diagram of solution-precipitation reaction in a direct-bond magnesia-chrome brick.

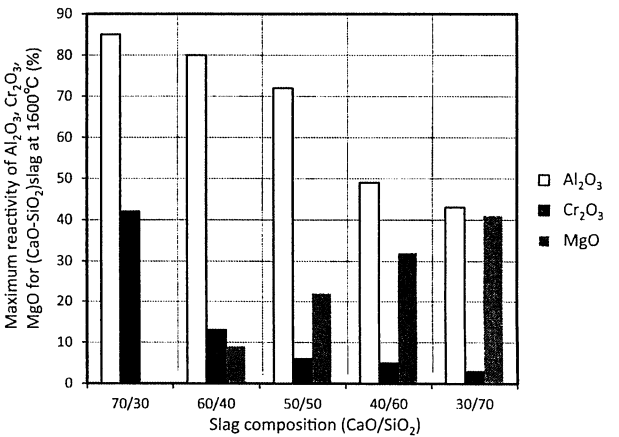


Fig. 15 Maximum reaction-amounts of Al_2O_3 , Cr_2O_3 and MgO for slags with various ratio of CaO/ SiO_2 .

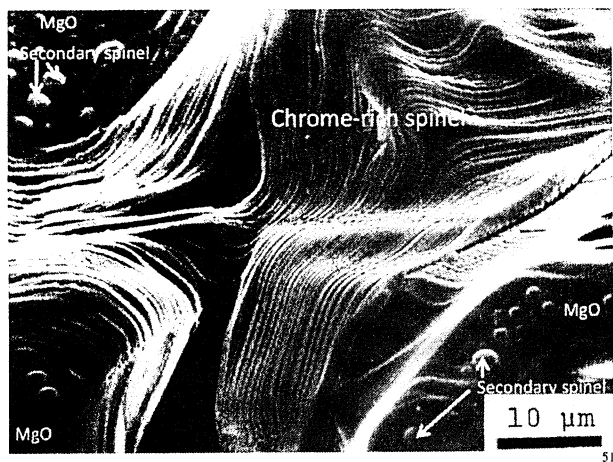


Fig. 16 SEM microstructure of bonding-part in a direct-dond magnesia-chrome brick.

formed.

Figure 16 is a scanning electron micrograph of such a bonded portion. Although the detailed coupling structure is unknown, a form presumed to have formed a bond while sequentially changing the crystal direction is observed

3.3 In the Case of the Zirconia Brick : Demonstration Test of Sintering by the Dissolution-Precipitation Reaction

Production of the zirconia brick by applying the dissolution-precipitation reaction has not been put to practical use. However, it is described as an example of a demonstration experiment of the dissolution-precipitation reaction phenomenon based on the experiment result by the author.

ZrO₂ has three polymorphs; monoclinic system, tetragonal system and cubic system. Upon heating, monoclinic zirconia transfers to tetragonal zirconia at 1170°C and to cubic zirconia at 2370°C, and melts at 2680°C. These transition temperatures vary depending on the solid solution, such as CaO to ZrO₂, and whether it is a case of increasing or decreasing temperatures. In the case of cooling, tetragonal zirconia transforms into monoclinic zirconia at 900-1000°C.

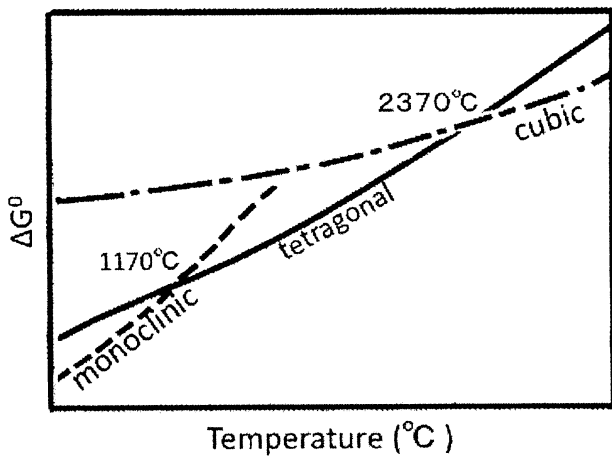


Fig. 17 Stability relation among polymorphism of ZrO₂ for temperature.

Figure 17 outlines the standard formation free energy of polymorphism of ZrO₂ versus temperature, i.e. the stability relationship between polymorphs. Tetragonal ZrO₂ is stable at 1170-2370°C. However, when CaO is added and electrofused, ZrO₂ is stabilized as a cubic system and maintains the cubic system even when cooled.

This fused ZrO₂ is adjusted in particle size as clinker. A mixed-powder obtained by adding a small amount of SiO₂ to this clinker is molded and fired at 1600°C. Figure 18 shows the microstructure photograph of the obtained sintered body. Figure 18 (A) shows the microstructure of the zirconia brick, showing the state of the relatively large zirconia grains and matrix portions. ZrO₂ in the matrix part and around the aggregate zirconia grains are monoclinic, and they are surrounded by the low melt composition and pores. Figure 18 (B) and (C) are photomicrographs of the same parts taken in different methods. Photograph (B) shows the fused zirconia grain of aggregate. In the central part, it is a single phase cubic ZrO₂, which is changed from the grain periphery to a polycrystalline monoclinic ZrO₂. The low melting compositions are observed among the monoclinic ZrO₂ crystals and at the boundary between the cubic ZrO₂ and the monoclinic ZrO₂. The low melting compositions

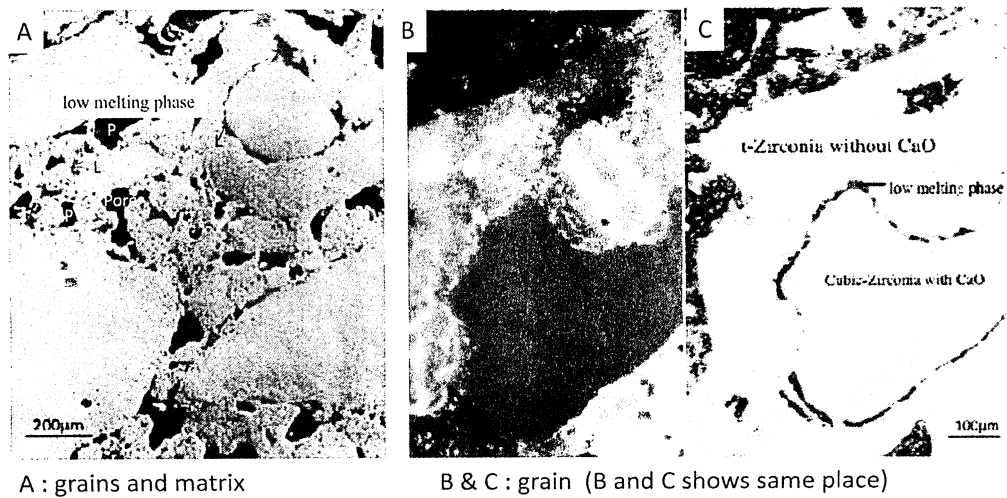


Fig. 18 Microstructure of the zirconia brick.

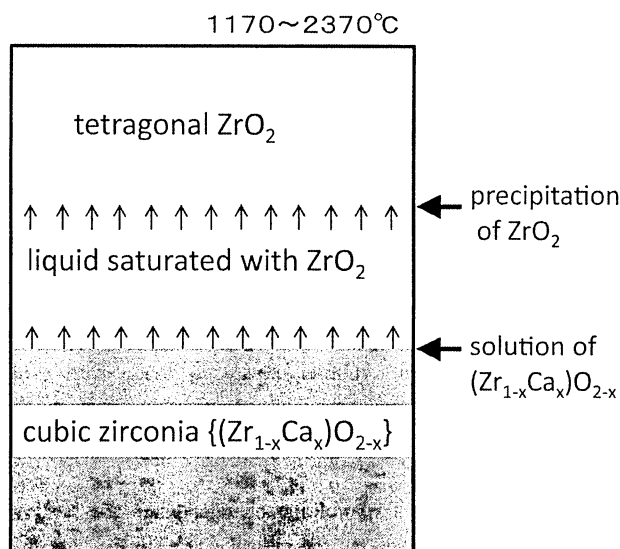


Fig.19 Schematic diagram of solution-precipitation reaction produced in the zirconia refractory during burning.

are observed as a slightly dim part in Fig. 18 (C).

The reason why this change occurred is that the dissolution-precipitation reaction occurred during the firing process, and this mechanism is described below with reference to the schematic diagram of Fig. 19.

SiO₂ added as a raw material, CaO contained in cubic zirconia and impurities contained in the raw material become melt during firing. Since the melt is surrounded by ZrO₂, it is saturated with ZrO₂. Since tetragonal ZrO₂ is more stable than cubic ZrO₂ at 1600°C, the tetragonal ZrO₂ is precipitated from the melt saturated with ZrO₂. By this precipitation, the cubic ZrO₂ is dissolved in the melt in which ZrO₂ is unsaturated. As described above, the dissolution of the cubic ZrO₂ and precipitation of the tetragonal ZrO₂ are repeated, and it seems that the melt is left behind among the precipitated tetragonal ZrO₂ grains. The tetragonal ZrO₂ transitions to the monoclinic ZrO₂ upon cooling.

4. Summary

Oxide refractories may have large differences in the properties even with the same chemical composition. The reason for this is mainly due to differences in the microstructure.

The desirable microstructure of the brick is that high temperature oxide grains are tightly bound and the "low melt composition and pores" are surrounded by the high temperature oxide. Then the adverse effects of the brick can be avoided due to the low melting composition and pores. On the other hand, if the low melting compounds are present instead of direct bonding among the high-temperature oxide grains, the corrosion resistance and hot strength of the brick deteriorate. Of course, it is desirable to strengthen the bond among the high-temperature oxide grains. One effective way to do so is to sinter the brick by the dissolution-precipitation reaction. Three examples of sintering by this reaction mechanism are described in this paper

Basically, the dissolution-precipitation reaction is a reaction in which the high temperature oxide is brought into a metastable phase state at a predetermined temperature and dissolved in the melt, and at the same time, precipitates as a stable phase state from the melt. By this reaction, the adjacent high-temperature oxide grains are directly bonded and the properties of the brick are improved.

One way to improve and develop oxide brick in the future is to pursue starting materials and temperature control that cause such phenomena.

References

- 1) Horst Scholze, "Die Physikalischen und Chemischen Grundlagen for Keramik", Springer-Verger (1968), p.167, p.169.
- 2) Ernest M. Levin, Carl R. Robbins & Howard F. McMurdle, "Phase Diagrams for Ceramists", (1964), System CaO-Al₂O₃-SiO₂, System CaO-Cr₂O₃-SiO₂, System CaO-MgO-SiO₂.

Porosity Reduction of Carbon-Containing Refractories by the Pore Filling Effect of Al_4SiC_4

Yasuhiro HOSHIYAMA and Shigeyuki TAKANAGA
Okayama Ceramics Research Foundation
1406-18, Nishikatakami, Bizen, Okayama 705-0021, Japan

1. Introduction

The porosity of refractories used in furnaces where the operating temperatures fluctuate, is generally 8~20%, for the normal range of furnace operations. Comparing the porosity of dense ceramics, such as engineering ceramics, the situation with porosity in refractories is largely different. The pores in a refractory can be important, beneficial constituents, because the pores present contribute to increasing the service life, by preventing fracture by thermal spalling for the long term, even under severe conditions. Furthermore, volume stability is required for refractories as a basic consideration, namely, it is necessary to maintain moderate porosity for preventing shrinkage. From the above-mentioned considerations, the grain size constitution technique where the shrinkage is prevented by making aggregate particles sized from several millimeters to several tens of millimeters in diameter interfere each other, has been investigated, and even now, this grain size constitution technique is used as the base of structure design. A certain number of pores are inevitably contained in refractories because the structure is formed by combining aggregates and fine powders.

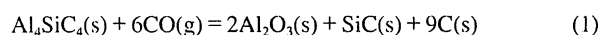
Although pores are one of the important components, which are inevitably introduced in refractories, it is necessary to reduce the pores as much as possible, for the purpose of improving the erosion and abrasion resistance. Generally, the following methods are adopted for reducing the porosity in refractories.

- (1) To use dense aggregates as raw materials.
- (2) To select binders with a high residual content.
- (3) To adjust the particle size grading to be a distribution suitable for closest packing.
- (4) To make the packing dense by optimizing shaping conditions.
- (5) To devise that permanent expansion won't occur during heating or sintering.
- (6) To fill up pores with tar or other organics.
- (7) To reduce pores by utilizing the expansion reaction of an additive (s).

Improved methods of applying the above-mentioned methods are being investigated now, but among them, the seventh item, using the chemical reaction at elevated temperatures seems to have good potential to further development in the future.

The pore-filling effect of Al_4SiC_4 ¹⁻¹⁰⁾, being an example of a synthesized raw material, will be introduced in this paper as a

pore reduction technology, corresponding to item 7, because this effect depends on the volume expansion that occurs with equation (1).



The calculated amount of volume change, when the reaction proceeds, is +116%, as the theoretical value (in the case that the specific gravity is 1.6). The authors attempted to reduce the porosity by using this phenomenon. Hereafter, the reaction mechanism of Al_4SiC_4 ¹¹⁾ and cases¹²⁻¹⁴⁾ of its use are introduced.

2. Reaction Mechanism of Al_4SiC_4

Samples composed of Al_4SiC_4 and graphite were prepared to clarify the reaction mechanism of Al_4SiC_4 in a refractory containing carbon, at elevated temperatures, and the reaction and the change of structure during heating were investigated¹¹⁾.

2.1 Experimental Procedure

Al_4SiC_4 powder was prepared by the following procedure:

Aluminum powder (99%, - 63 μm), silicon powder (98%, - 45 μm) and carbon black (60 nm) were mixed in the theoretical ratio, the mixture was homogenized with a dry ball mill. The homogenized mixture was put in a crucible and was fired in argon gas at 1700°C for 3 hours, to make aggregates of Al_4SiC_4 , which was pulverized to a powder with a dry ball mill, yielding powder with grain size smaller than 20 μm (Al_4SiC_4 powder sample). Also, the homogenized mixture was sintered with the spark plasma sintering method (SPS method) to a dense Al_4SiC_4 body, which was pulverized to dense Al_4SiC_4 grains with the size of 45~300 μm (Al_4SiC_4 grain sample). Flake graphite (99%, - 150 μm) was mixed with the Al_4SiC_4 powder or the Al_4SiC_4 grain (mixing ratio in mass = 3 : 7), with phenol resin added as a binder, and each sample was thoroughly blended, and then green bodies were formed with a pressing machine under 98 MPa. The green bodies were heated at 200°C for 6 hours to make Al_4SiC_4 powder - C or Al_4SiC_4 grain - C test pieces.

Considering the atmosphere in the actual furnace for carbon containing-refractories, both the Al_4SiC_4 powder - C and Al_4SiC_4 grain - C test pieces were fired in graphite powder. The heating rate was 10°C/minute, and the prescribed heating temperatures were held for 3 hours; then the test pieces were naturally cooled. Fired test pieces were cut and polished, and the reaction condition near the Al_4SiC_4 grains was inspected with SEM and

EPMA.

2.2 Results and Discussion

Figure 1 shows the change in the crystal phases of the Al_4SiC_4 powder - C test piece. Data concerning graphite were neglected, to pay attention to the reaction situation of the Al_4SiC_4 powder. The formation of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and SiC started from 1000°C , and the amount formed increased with increasing temperature, while the Al_4SiC_4 decreased rapidly, and almost disappeared at 1500°C . A slight amount of $\text{AlON}(\text{Al}_9\text{O}_3\text{N}_7)$ was observed, but Al_4C_3 was not recognized. It is clear from these results that Al_4SiC_4 placed in graphite reacts with C to form $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and SiC, therefore, it was confirmed that equation (1) is valid.

Figure 2 shows the microstructure analysis results for the Al_4SiC_4 grain-C test piece after the reduction firing. The inside of the Al_4SiC_4 grains was hardly changed, namely, they were as dense as before, but there is a reaction layer of $10\sim 20\ \mu\text{m}$ thickness on the surface of the grains; therefore, it was clarified that the reaction proceeds from the Al_4SiC_4 grain surface to the inside. Concerning the distribution of elements, it was observed that the amount of Al in the reaction layer was less than that in the Al_4SiC_4 grain, and Si was condensed in the reaction layer; also, it seems that C distributes more in the reaction layer than in the Al_4SiC_4 grains. Increasing the view of the reaction layer to show the distribution of each element more clearly, the element distribution was measured by line analysis, as shown in Fig. 3. The content of Al in the reaction layer was less than that in the

Al_4SiC_4 grains, and there was more Si and C in the reaction layer than in the Al_4SiC_4 grains, therefore, it is supposed that SiC was formed. Also, it was observed that there is an area where Al and O coexist on the surface of the reaction layer; at the same time, it was clearly observed that there was a place where Al and O coexist between graphite and graphite in the line analysis (Arrows in Fig. 3).

These facts describe the fact that Al components are moved to the surface of the reaction layer to make Al_2O_3 form, while the reactions proceed. Also, Al components move into gaps in the graphite grains, apart from the reaction layer to form Al_2O_3 .

The Al movement phenomenon can be explained from the relationship between the stable phase, obtained from the data of thermodynamics and the equilibrium vapor pressure, and the reaction model shown in Fig. 4 has been proposed¹¹⁾.

This model describes the reduction mechanism of pores by Al_4SiC_4 as follows:

It is considered that Al components on the surface of Al_4SiC_4 are vaporized as Al (g) and Al_2O (g) to diffuse [eq. (2) & (3)], these gases react with CO gas in the voids of the surrounding

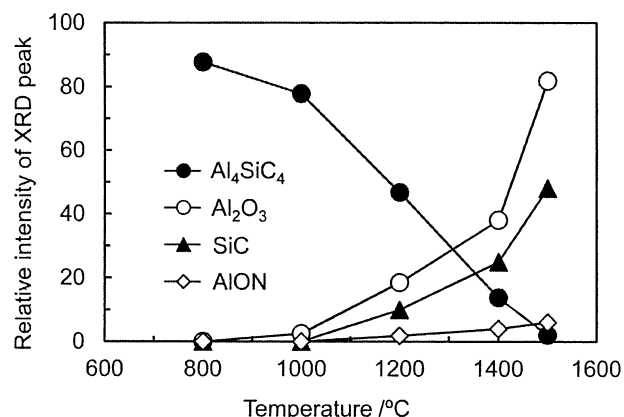


Fig. 1 Mineral phase change of an Al_4SiC_4 -C sample after heating at various temperatures.

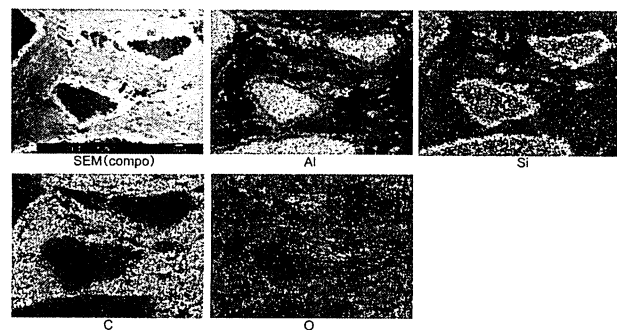


Fig. 2 EPMA images of an Al_4SiC_4 -C sample after heating at 1500°C .

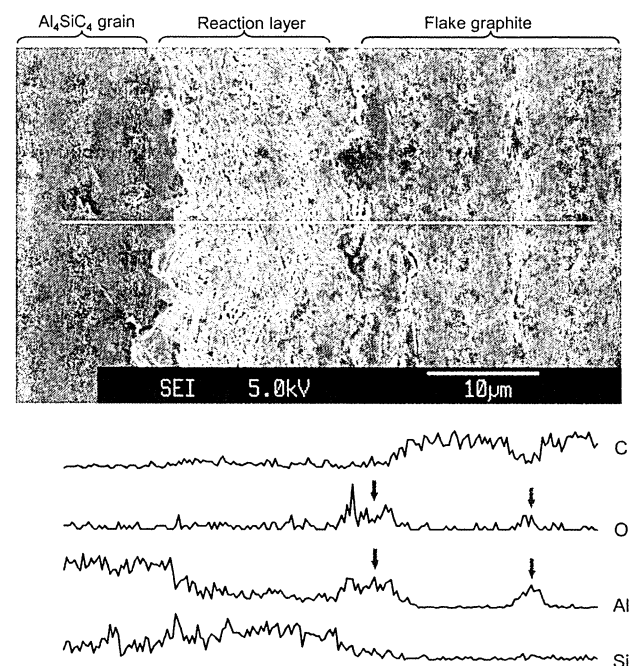


Fig. 3 EPMA line analysis of an Al_4SiC_4 -C sample after heating at 1500°C .

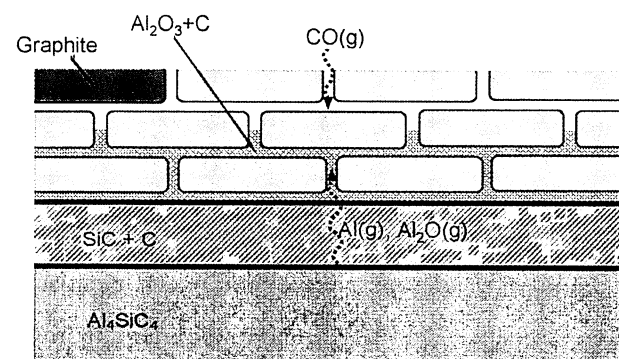
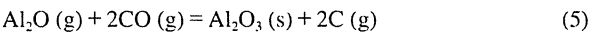
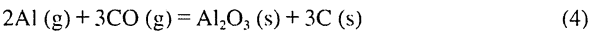
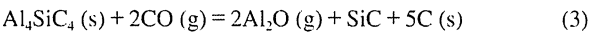
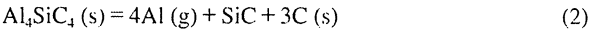


Fig. 4 Reaction model of an Al_4SiC_4 grain in carbon.

structure to form Al_2O_3 and C [eq. (4) & (5)], which coagulate there, causing the pore volume to be reduced. By the way, when reaction equations (2) and (4) are rearranged, the total reaction equation becomes the same as equation (1); also, equations (3) and (5) are also the same. SiC and C are observed as the reaction layer, because they are left behind after Al was vaporized.



It can be considered that Al (g) vaporized from Al_4SiC_4 (s) forms Al_2O_3 (s) + C, which acts to effectively fill up voids of the surrounding structure, so this reaction provides an excellent pore-filling/sealing ability.

3. Application in Carbon-Containing Refractories

3.1 Use as an Additive

The effect of adding Al_4SiC_4 on the porosity reduction of magnesia-carbon refractories (hereafter called MgO-C refractories) and alumina-carbon refractories (hereafter called Al_2O_3 -C refractories), being typical of carbon-containing refractories, was investigated^{12, 13).}

3.1.1 Experimental Procedure

The effect of adding Al_4SiC_4 in MgO-C and Al_2O_3 -C refractories was investigated, while comparing with the effect of metallic Al and SiC, which have already been used in MgO-C and Al_2O_3 -C refractories.

Table 1 Composition of MgO-C test samples (mass%)

No.		1	2	3
Fused magnesia	-1 mm	80	80	80
Flake graphite	-150 μm	20	20	20
Al	-75 μm		ex.3	
Al_4SiC_4	-20 μm			ex.3
Phenol resin		ex.4	ex.4	ex.4
Hexamethylenetetramine		ex.0.4	ex.0.4	ex.0.4

Table 2 Composition of Al_2O_3 -C test samples (mass%)

No.		1	2	3
Fused alumina	-1 mm	85	75	75
Flake graphite	-150 μm	15	15	15
SiC	0.8-0.3 mm -45 μm		5 5	
Al_4SiC_4	0.8-0.3 mm -20 μm			5 5
Phenol resin		ex.4	ex.4	ex.4
Hexamethylenetetramine		ex.0.4	ex.0.4	ex.0.4

Powder and grains of Al_4SiC_4 , prepared by the same procedure as mentioned in section 2.1, were used. Table 1 shows the composition of three MgO-C test samples, and Table 2 shows the composition of three Al_2O_3 -C test samples. The ingredients for each sample were mixed with water and blended, the mixture was shaped by pressing under 127 MPa to green bodies, which were heated at 200°C for 6 hours, to make test samples. The test samples were heated/fired at 5 temperatures for 3 hours each, in carbon powder, then the physical properties were measured.

3.1.2 Results and Discussion

Figures 5 and 6 show the mass change of the MgO-C and Al_2O_3 -C samples, for each heating/firing temperature, respectively. The reference mass change was for the sample heated at 200°C. The decrease in mass when heated at 800°C was caused by the thermal decomposition of the phenol resin binder. The change in mass when the samples were heated at > 800°C reflected the reaction of additives. In every sample to which metallic Al (in MgO-C samples) or SiC (in Al_2O_3 -C samples) were added, the mass increased only in a narrow temperature range and then did not increase at higher temperatures. On the other hand, the reaction of the Al_4SiC_4 sample started at < 1000°C and continued to 1500°C; therefore, it was clarified that Al_4SiC_4 caused a larger increase in mass.

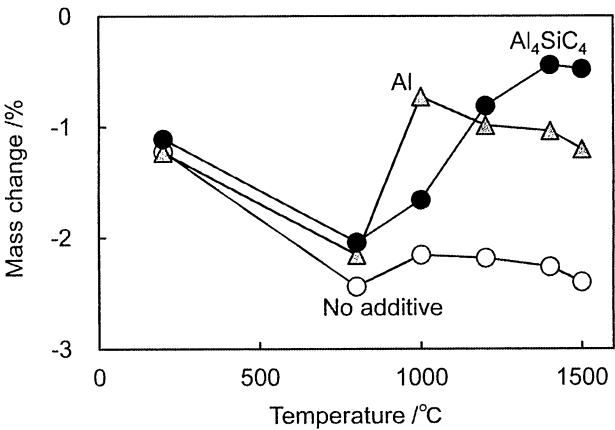


Fig. 5 Mass change of MgO-C samples after heating for 3 h after heating at various temperatures.

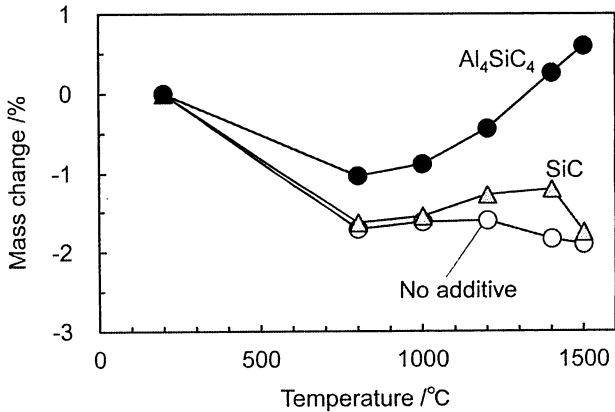


Fig. 6 Mass change of Al_2O_3 -C samples after heating for 3 h at various temperatures.

Figures 7 and 8 show the apparent porosity of each MgO-C and Al₂O₃-C sample, for each heating/firing temperature, respectively. The increase in apparent porosity at 800°C was caused by the thermal decomposition of the phenol resin binder. The porosity of every sample, to which Al₄SiC₄ was added, decreased linearly as the heating temperature increased above 800°C. On the other hand, the porosity of the samples, to which metallic Al (in MgO-C samples) or SiC (in Al₂O₃-C samples) was added, decreased only in a limited temperature range and there was little or no porosity reduction effect. From these data, it can be understood that Al₄SiC₄ caused a decrease in the porosity of the refractory structure, and compared to metallic Al and SiC, its effect lasted up to a high temperature range. It is expected that the addition of Al₄SiC₄ will improve the resistance to erosion, abrasion and oxidation, because those resistances become better as the porosity is smaller. Figure 9 shows the average pore diameter of Al₂O₃-C samples heated in the reducing condition. The average pore diameter of the Al₂O₃-C sample containing Al₄SiC₄ decreased remarkably in the range from 1200°C to 1500°C; namely, this clarified that there was a large effect of Al₄SiC₄ in decreasing the pore diameter. It is inferred that the porosity was decreased by the pore-filling action, caused by the evaporation-coagulation reaction mentioned in section 2; at the same time, the size of the gas diffusion path, in other words, the size of gaps was decreased. It is expected that the

addition of Al₄SiC₄ will be effective for improving specific properties, because it is assumed that the resistance against oxidation will become better when the pore diameter is smaller.

3.2 Application as a Primary (Main) Raw Material

The author considered that the pore-filling ability of Al₄SiC₄ should be more actively used, so the manufacturing procedure of making a dense structure, in which the pores are reduced at high temperature, by adding a large amount of Al₄SiC₄ powder, as a primary raw material in an Al₂O₃-C refractory¹⁴⁾, was investigated.

3.2.1 Experimental Procedure

The Al₄SiC₄ powder used in this investigation was prepared by the same procedure as mentioned in Section 2.1. Table 3 shows the raw material compositions of two test samples; No. 1 is an Al₂O₃-C reference sample, and No. 2 is an Al₂O₃-Al₄SiC₄-C test sample. Each mixture of raw materials was mixed with water, blended, and formed to green bodies, with a pressing machine, under 150 MPa; then the green bodies were heated at 200°C for 10 hours, to make test samples. Test samples were heated in carbon powder (reducing heating) at the prescribed temperature for the selected time, then various properties were measured.

3.2.2 Result and Discussion

Figure 10 shows the relationship between the change in mass change ratio and the heating temperature. The mass change ratio of the No. 2 test sample, containing Al₄SiC₄, increased markedly above 1200°C. Figure 11 shows the relationship between the change in bulk density and the heating temperature. The bulk density of the test sample No. 2 increased just like the

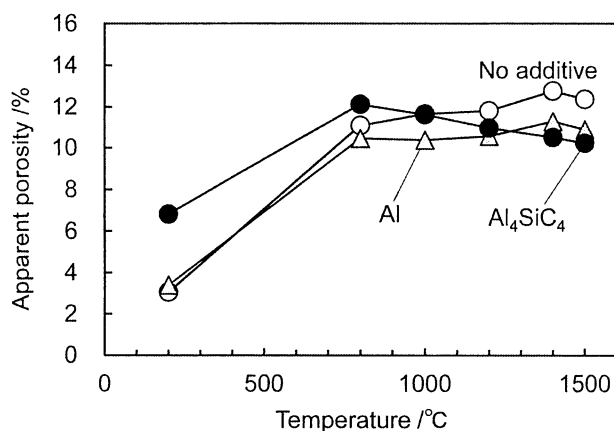


Fig. 7 Apparent porosity of MgO-C samples after heating for 3 h at various temperatures.

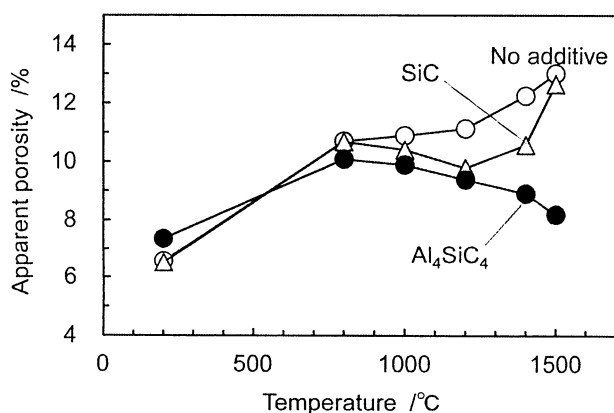


Fig. 8 Apparent porosity of Al₂O₃-C samples after heating for 3 h at various temperatures.

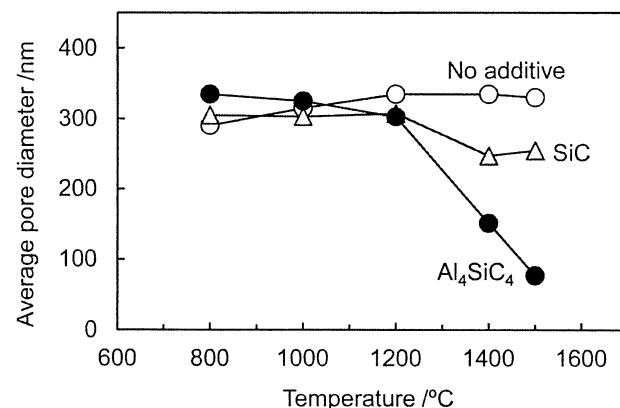


Fig. 9 Pore diameter of Al₂O₃-C samples after heating for 3 h at various temperatures.

Table 3 Composition of Al₂O₃-C and Al₂O₃-Al₄SiC₄-C test samples (mass%)

No.		1	2
Fused alumina	-1 mm	60	80
	-75 μm	25	
Flake graphite	-150 μm	15	15
Al ₄ SiC ₄	-20 μm		25
Phenol resin		ex.4	ex.4
Hexamethylenetetramine		ex.0.4	ex.0.4

Porosity Reduction of Carbon-Containing Refractories by the Pore Filling Effect of Al_4SiC_4

mass change ratio. Figure 12 shows the change in the apparent porosity for test sample No. 2, after heating for 2 and 20 hours at each heating temperature. The apparent porosity of test sample No. 2, heated for 2 hours, was significantly reduced above 1200°C , and reached 9.7% at 1500°C . This value is less than half of the value at 800°C . The porosity of the test sample No. 2 heated for 20 hours, being the time assumed for actual operation, was only 3.7% at 1500°C . This value is about 1/5 of the porosity at 800°C . It can be considered that the cause of the increase in

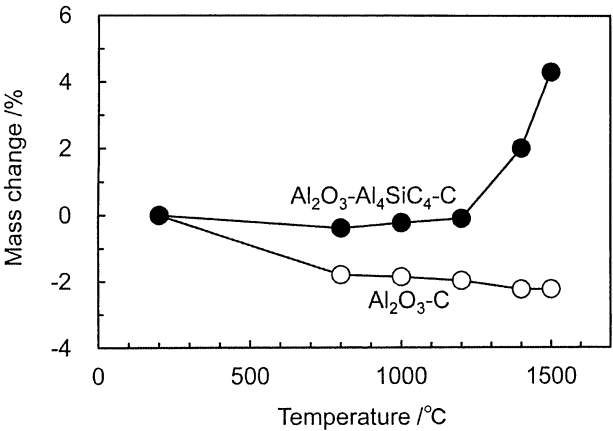


Fig. 10 Mass change of samples after heating for 2 h at various temperatures.

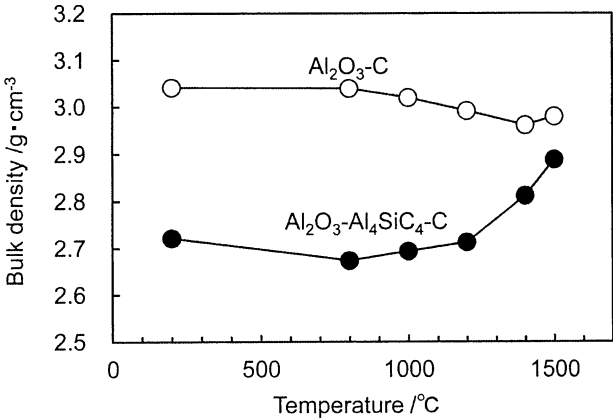


Fig. 11 Bulk density of samples after heating for 2 h at various temperatures.

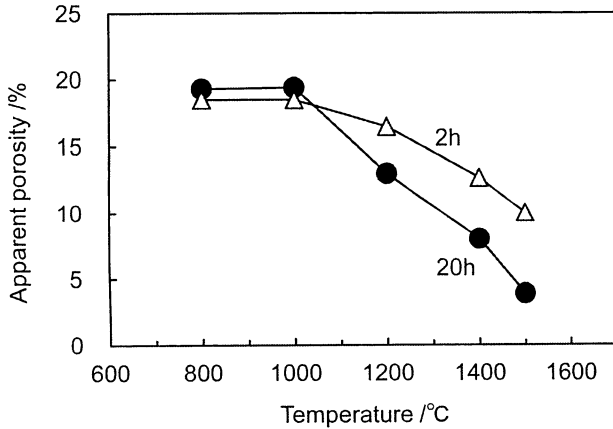


Fig. 12 Apparent porosity of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_4\text{SiC}_4\text{-C}$ sample after heating at various temperatures.

the mass and density, also, the large decrease in the porosity is the filling of pores with reaction products that were generated by equation (1). Figure 13 shows the permanent linear change (PLC) of test sample No. 2, heated for 20 hours at the various temperatures. The PLC is almost zero despite the series of reactions being advanced at every heating temperature. This fact means that all of volume expansion caused by equation (1) was consumed by the filling of gaps. As mentioned in Section 2, it can be understood that Al_4SiC_4 efficiently causes the porosity to reduce by making pores fill with reaction products generated through a vaporization reaction of Al_4SiC_4 .

Figure 14 shows microstructures of test samples No. 1 and No. 2, heated at 1500°C for 20 hours, which were obtained by optical microscope. In the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ test sample (No. 1), many voids were observed among the graphite particles (see Fig. 14a), however, in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_4\text{SiC}_4\text{-C}$ test sample (No. 2), it was observed that the reaction products, composed of fine particles, with a diameter of less than a few micrometers, filled voids in the structure. These closely-packed, fine particle groups narrowed the voids in the structure, with the diameter being several micrometers or less. The condition when voids in the structure are efficiently filled by the above-mentioned void-filling mechanism, results in the observation and determination that the porosity has decreased.

4. Conclusions

The author introduced the case where the porosity of a carbon-containing refractory was reduced, by using Al_4SiC_4 , and utilizing a high-temperature reaction. The main points are as follows.

- (1) The reaction of Al_4SiC_4 with CO gas over 1200°C brings pore-filling ability, and makes (a) the number of pores decrease, and (b) the pore diameter smaller.
- (2) Concerning the reaction mechanism, it can be considered that Al(g) and $\text{Al}_2\text{O(g)}$ evaporated from Al_4SiC_4 diffuses into voids in the surrounding area, and reacts with CO gas in the voids to form Al_2O_3 and C, which deposit in the voids, and fill them. So Al_4SiC_4 has demonstrated

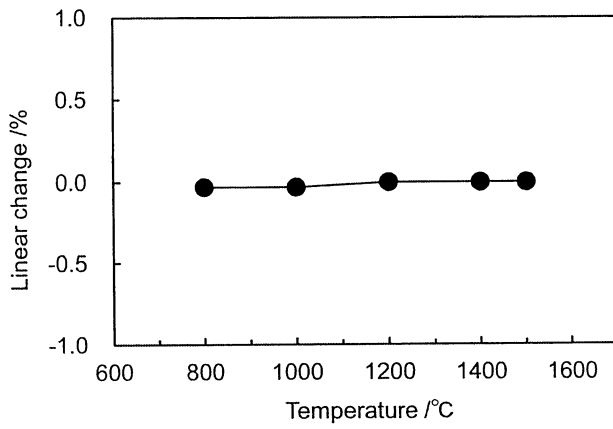


Fig. 13 Linear change of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_4\text{SiC}_4\text{-C}$ sample after heating for 20 h at various temperatures.

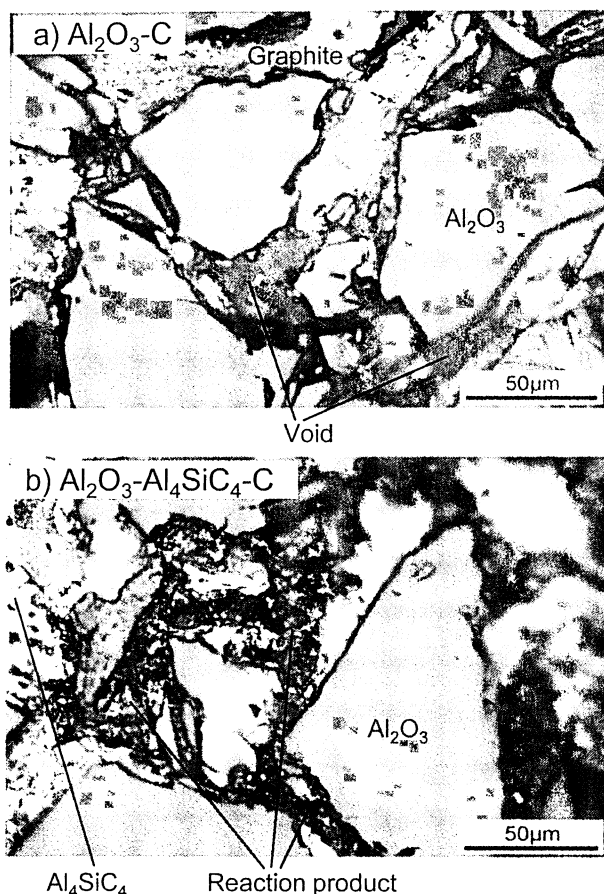


Fig. 14 Microscopic structure of samples after heating at 1500°C for 20 h.

effective pore-filling ability, by a kind of evaporation-coagulation reaction.

- (3) It can be considered that Al_4SiC_4 can be used as an additive, and as a primary/main raw material. The latter case, was shown by the test sample with 20% porosity, which had only 4% porosity after heating at 1500°C for 20 hours.

The technique(s) described in this paper illustrate that

residual pores can be dramatically reduced after manufacturing, by the selection of raw materials, the raw material constitution, the shaping, the firing, and the impregnation treatment caused by the internal reaction. It can be said to be a unique technology that has never existed. The author would like to expect that there will be future development of this application.

References

- 1) S. Zhang and A. Yamaguchi, *J. Ceram. Soc. Japan*, 103 [1] 20-24 (1995).
- 2) O. Yamamoto, M. Ohtani and T. Sasamoto, *J. Mater. Res.*, 17 [4] 774-778 (2002).
- 3) K. Inoue, A. Yamaguchi and S. Hashimoto, *J. Ceram. Soc. Japan*, 110 [11] 1010-1015 (2002).
- 4) K. Inoue and A. Yamaguchi, *J. Am. Ceram. Soc.*, 86 [6] 1028-1030 (2003).
- 5) K. Inoue, S. Mori and A. Yamaguchi, *J. Ceram. Soc. Japan*, 111 [5] 348-351 (2003).
- 6) R. Wills and S. Goodrich, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 26 [3] 181-188 (2005).
- 7) J. Zhao, W. Lin, A. Yamaguchi, J. Ommyoji and J. Sun, *J. Ceram. Soc. Japan*, 115 [11] 761-766 (2007).
- 8) J. S. Lee, S. H. Lee, T. Nishimura and H. Tanaka, *J. Ceram. Soc. Japan*, 116 [6] 717-721 (2008).
- 9) S. Zhang and A. Yamaguchi, *ibid.*, 103 [3] 235-239 (1995).
- 10) S. Zhang and A. Yamaguchi, *Proc. UNITECR '97*, Vol. 2 pp. 861-869 (1997).
- 11) Yasuhiro Hoshiyama, Akira Yamaguchi and Junji Ommyoji, *Taikabutsu*, 61 [10] 548-555 (2009).
- 12) Yasuhiro Hoshiyama, Junji Ommyoji and Akira Yamaguchi, *ibid.*, 60 [10] 540-548 (2008).
- 13) Yasuhiro Hoshiyama, Junji Ommyoji and Akira Yamaguchi, *ibid.*, 61 [6] 290-294 (2009).
- 14) Yasuhiro Hoshiyama and Shigeyuki Takanaga *ibid.*, 66 [8] 381-384 (2014).